Journal für praktische Chemie

N. F. Band 157, Heft 8—12 27. Februar 1941

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

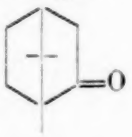
Konfigurative Beziehungen in der Terpenreihe

Von **Walter Hückel**

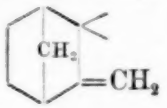
(Eingegangen am 2. Dezember 1940)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die optische Aktivität ergab sich die Notwendigkeit, die konfigurativen Beziehungen zwischen einer größeren Anzahl von Terpenen und Camphern zusammenzustellen. Obwohl die Beobachtungen, die solche Beziehungen erkennen lassen, meistens schon lange zurückliegen, fehlt es dennoch an einer solchen Übersicht. Damit hängt es weiter zusammen, daß man in der Terpenchemie nicht, wie es in der Zuckerchemie zu geschehen pflegt, die Konfiguration in Projektionsformeln wiedergibt. Man schreibt beispielsweise den

Campher



und das Camphen



und nimmt bei dieser Schreibweise keine Rücksicht darauf, ob die beiden Formeln, wenn man sich die Brücke aus der Papierebene nach oben herausstehend denkt, der gleichen Konfiguration entsprechen; tatsächlich tun sie dies bei dem angeführten Beispiel nicht[1]).

[1]) F. W. Semmler begeht in seinem Werk: „Die ätherischen Öle", diese Inkonsequenz nicht, aber er bringt bei den verschiedenen bicyclischen Typen, die nicht so leicht auseinander hervorgehen wie der Camphan- und der Camphentyp, die sterischen Beziehungen nicht zum Ausdruck.

Bei der Festlegung sterischer Reihen in der Terpenchemie, die freilich, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht ganz so konsequent durchführbar ist wie in der Zuckerchemie, muß man sich auf ein Asymmetriezentrum als Ausgangspunkt einigen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß beim Campher und verwandten Verbindungen chemische Reaktionen, insbesondere die wichtigen Umlagerungsreaktionen, fast durchweg das quartäre Kohlenstoffatom 1 betreffen, während die Konfiguration an C_4 ungeändert bleibt, geht man zweckmäßig von C_4 aus und rechnet alle diejenigen Verbindungen zur gleichen sterischen Reihe, die dieselbe räumliche Anordnung der Substituenten an C_4 besitzen. Als d-Reihe sei dabei willkürlich die Reihe bezeichnet, die in der räumlichen Anordnung an C_4 dem d-Campher entspricht. Diese Wahl hat den Vorteil, daß eine Anzahl wichtiger rechtsdrehender Verbindungen, so beispielsweise d(+)-Fenchon, d(+)-Pinen, d(+)-Limonen in die d-Reihe einzuordnen sind.

Die Schreibweise der Formeln wird in der Terpenchemie nicht überall gleich gehandhabt. So folgt man vielfach dem Vorgehen Semmlers in seinem Werk „Ätherische Öle", in dem die Formeln der bicyclischen Terpene so geschrieben sind, daß der Schwerpunkt der Formel möglichst tief liegt. So lange man sich auf die bicyclischen Terpene beschränkt, lassen sich dagegen keine Bedenken erheben. Beim Übergang zu den monocyclischen Terpenen ergibt sich dann aber ein Gegensatz zu der bei diesen üblichen Schreibweise. Da in den Semmlerschen Formeln die Methylgruppe nach unten zeigt, müßte die Isopropylgruppe nach oben herausgeklappt werden, während bei den monocyclischen Terpenen sonst durchweg die Methylgruppe den Kopf und die Isopropylgruppe die Füße der Formel bildet[1]). Zwar macht es keine besondere Mühe, durch Drehung der Formel um 180° zum vertrauten Formelbild zu gelangen, doch ist es bei einer Übersicht unzweckmäßig, ungewohnte Formelbilder zu bringen. Deshalb ist in der allgemeinen Übersicht die Methylgruppe an C_1 im Gegensatz zu Semmler wie bei den monocyclischen Terpenen nach oben geschrieben; es ist

[1]) F. W. Semmler führt seine Formulierung allerdings auch für die monocyclischen Terpene konsequent durch.

noch eine kleine weitere Übersicht beigefügt, welche bei den bicyclischen Terpenen die Semmlerschen Formelbilder wiedergibt.

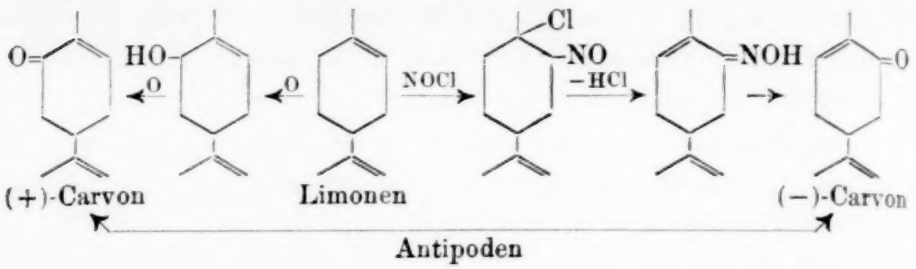
Die Formeln sind stets so zu lesen, daß der als Brücke formulierte Teil des Moleküls aus der Papierebene nach vorne herausstehend zu denken ist. Die Formel für den d(+)-Campher wird willkürlich so festgelegt, daß das Carbonyl an C_2 auf die rechte Seite der Formel zu stehen kommt.

Die wichtigsten Reaktionen, welche die verschiedenen Terpene miteinander verknüpfen, sind zwischen den Formelbildern vermerkt. Insbesondere sind dabei solche ausgewählt, die übersichtlich verlaufen.

Gelegentlich gibt gemeinsames Vorkommen in der Natur schon einen Hinweis auf die Zugehörigkeit zur gleichen Reihe. So enthält l(−)-Fenchon stets etwas l(−)-Campher, d(+)-Fenchon stets etwas d(+)-Campher[1]). Aber es kommen in anderen Fällen auch Angehörige der d- und l-Reihe nebeneinander vor. Wohl das bekannteste Beispiel hierfür ist das Vorkommen von (+)-Limonen und (+)-Carvon im Kümmelöl. Dabei ist aber (+)-Limonen über das Nitrosochlorid mit (−)-Carvon verknüpft und besitzt daher die gleiche sterische Anordnung an C_4 wie dieses.

Allerdings besteht auch ein genetischer Zusammenhang zwischen (+)-Limonen und (+)-Carvon, die sich gemeinsam im Kümmelöl finden. (+)-Carvon ist nämlich ein Autoxydationsprodukt des (+)-Limonens, das durch den Angriff von Sauerstoff gegen die CH_2-Gruppe gebildet wird, die der Doppelbindung an C_1 benachbart ist und auf der anderen Seite des Ringes steht. Die Autoxydation des (+)-Limonens an der CH_2-Gruppe auf derselben Seite des Ringes führt zum (+)-Piperiton. Dagegen führt die im Laboratoriumsversuch durchgeführte Verwandlung des (+)-Limonens in das (−)-Carvon über das Nitrosochlorid zu einem Keton, das die Ketogruppe auf derselben Seite des Ringes enthält, wie das Limonen die Doppelbindung (und der Campher die Ketogruppe; vgl. die allgemeine Übersicht):

[1]) O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 353, 214, 217 (1907).



Auch in der Campherreihe kann man übrigens durch geeignete Operationen eine Gruppe von einer Seite des Ringes auf die andere wandern lassen, ohne zwischendurch die Asymmetrie des Moleküls vollkommen aufzuheben, und so zum optischen Antipoden gelangen. Ein Beispiel dafür bietet die Verwandlung von d- in l-Campher[1]); weiter läßt sich beispielsweise sowohl (+)- wie (−)-Epicampher aus Campher erhalten[2]).

Eine genetische Verknüpfung sagt daher nicht ohne weiteres etwas über die Zugehörigkeit zur d- oder l-Reihe aus, da durch eine Reihe von Operationen die Konfiguration an C_4 in ihr Gegenteil verkehrt werden kann. Daher kann unter Umständen die Zuordnung einer bestimmten Verbindung zur d- oder l-Reihe mit einer gewissen Willkür verbunden sein. Zweckmäßig wird man aber alle Ketone, die genetisch mit dem Campher verknüpft werden können, als zur selben Reihe gehörig erachten, wenn bei ihnen die Ketogruppe auf derselben Seite des Sechsringes steht wie beim Campher, aus dem sie hervorgehen können. Nach dieser Festsetzung ist also das (−)-Carvon in die d-, das (+)-Carvon in die l-Reihe zu verweisen; aus dem gleichen Grunde gehört dann der (−)-Epicampher in die d-, der (+)-Epicampher in die l-Reihe (vgl. die allgemeine Übersicht).

Die mannigfaltigen Umwandlungen der bicyclischen Terpene, die in der Übersicht 1 zusammengestellt sind, kann man vor-

---

[1]) J. Houben u. E. Pfankuch, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2719 (1931); Y. Asahina, M. Ishidate u. T. Momose, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1432 (1934).

[2]) (−)-Epicampher aus (+)-Campher: J. Bredt u. W. H. Perkin jun., J. chem. Soc. London **103**, 2195 (1913); J. prakt. Chem. [2] **89**, 223 (1914); **131**, 46 (1931); J. Bredt u. M. Bredt-Savelsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2214 (1929); (+)-Epicampher aus (+)-Campher: Y. Asahina, M. Ishidate, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1913 (1933).

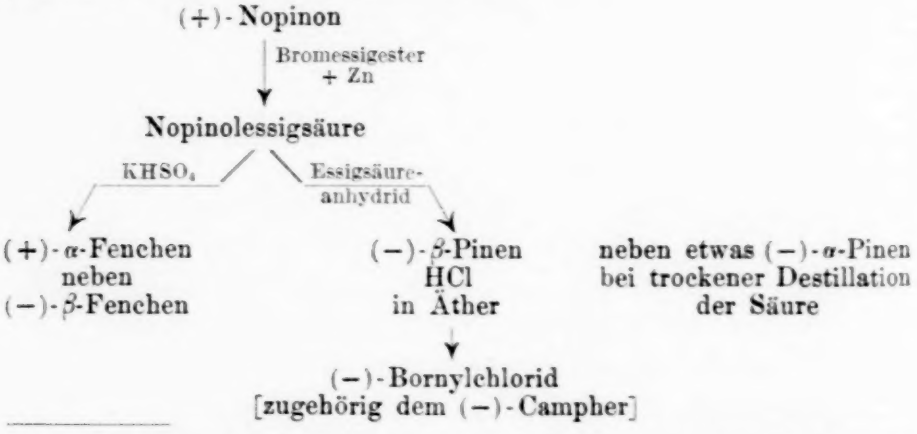
nehmen, ohne an die Substituenten am Kohlenstoffatom C_4 zu rühren. In den bicyclischen Terpenen mit para-Brücke ist, da die Brücke an den cis-Valenzen von C_1 und C_4 ansetzt, die Konfiguration an C_1, sofern dieses ein Wasserstoffatom trägt und damit C_4 vergleichbar wird, spiegelbildlich zu der von C_4. In den monocyclischen Terpenverbindungen, die unmittelbar aus Pinen oder Campherderivaten hervorgehen, geht von C_1 eine Doppelbindung aus, C_1 ist hier also kein Asymmetriezentrum mehr. Daß hier die Doppelbindung auf dieselbe Seite geschrieben werden muß wie die Ketogruppe beim Campher und damit auf die entgegengesetzte Seite wie beim Pinen, wird weiter unten bei der Erörterung der Reaktionsverläufe begründet werden. Durch Hydrierung dieser Doppelbindung wird bei geeignetem Bau der Verbindungen in C_1 ein zweites Asymmetriezentrum neben C_4 geschaffen. Die Anordnung an diesem liegt zwangsläufig fest, wenn die Stellung von Methyl an C_1 und Isopropyl an C_4 als cis- oder trans-Stellung festgelegt werden kann. Das ist mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit bei einer der wichtigsten Verbindungen dieser Art, dem Menthon[1]), möglich. Da dieses in eindeutiger Weise mit dem aus dem Limonen hervorgehenden Carvon über das Δ_2-Menthen hinweg verknüpft ist, liegt nunmehr auch die Konfiguration aller derjenigen Verbindungen fest, die aus dem Menthon unter Verschwinden des Asymmetriezentrums in C_4, aber unter Erhaltung des Asymmetriezentrums in C_1 hervorgehen. Da im (−)-trans-Menthon Methyl und Isopropyl in trans-Stellung stehen, ist die sterische Anordnung an C_1, bezogen auf Alkyl, Wasserstoff und carbonyl-substituierter Ringseite dieselbe wie an C_4. Die aus dem trans-Menthon durch Zerstörung des Asymmetriezentrums in C_4 hervorgehenden Verbindungen sind mithin gleichwohl konfigurativ allen den Verbindungen vergleichbar, die dieselbe Anordnung an C_1 haben wie das Menthon. So muß beispielsweise die durch Oxydation des (+)-Pulegons und damit auch letzten Endes aus (−)-trans-Menthon entstehende (+)-β-Methyladipinsäure dieselbe Konfiguration haben wie eine

[1]) Zuletzt ist die konfigurative Zuordnung beim cis- und trans-p-Menthan von G. H. Keats begründet worden. J. chem. Soc. (London) (1937), 2003.

(+)-β-Isopropyladipinsäure (+5,6° als Na-Salz in H_2O), die durch Oxydation des Δ_1-Menthens entsteht[1]).

Durch diese Überlegung wird die von J. v. Braun geplante, aber wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht zu Ende geführte Konfigurationsbestimmung der aus (+)-Δ_1-Menthen erhaltenen Isopropyladipinsäure überflüssig, so lange man sich auf den Standpunkt stellt, daß die trans-Konfiguration des l-Menthons mit ausreichender Sicherheit bewiesen sei. Auf jeden Fall würde die Festlegung der Konfiguration der Isopropyladipinsäure durch Überführung in die Isopropylbernsteinsäure einen schönen Beweis für die trans-Konfiguration des Menthons darstellen.

Das Kernstück für den Zusammenhang zwischen den bicyclischen Terpenen bildet die Verknüpfung der Camphan- und Fenchanreihe durch das Pinen. Die Beobachtung, daß Pinen sowohl in Verbindungen der Campherreihe, wie in Verbindungen der Fenchonreihe übergehen kann, ist alt; ganz sicher sind jedoch die konfigurativen Beziehungen erst auf Grund der Arbeit von Wallach[2]) zu erkennen, in der Wallach aus Nopinon unter verschiedenen Versuchsbedingungen einmal β-Pinen (neben etwas α-Pinen), das andere Mal α-Fenchen[3]) (neben β-Fenchen) erhalten konnte:



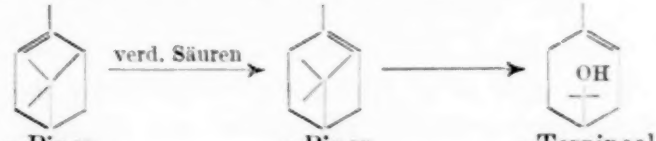
[1]) J. v. Braun u. G. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1057 bis 1058 (1929).

[2]) O. Wallach, Lieb. Ann. Chem. **363**, 1 (1908).

[3]) Die Bezeichnung der Fenchene ist hier nach dem Vorschlag von Komppa (Annal. Acad. Sc. Fenn. A 7, No. 14 = C. 1917, I, 40) durchgeführt. (−)-α-Fenchen ist Wallachs D,l-Fenchen, (+)-α-Fenchen = L,d-Fenchen, (+)-β-Fenchen = D,d-Fenchen, (−)-β-Fenchen = L,l-Fenchen.

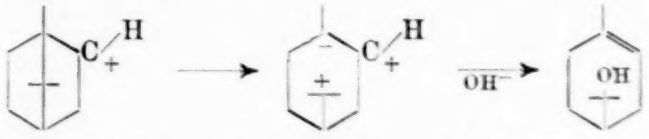
Über das (+)-Nopinon hat Wallach auch das (−)-Limonen mit dem (−)-Pinen genetisch verknüpfen können; das durch Grignardsche Synthese aus dem Nopinon leicht erhältliche tertiäre Methylnopinol geht beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure in optisch reines (−)-α-Terpineol über. Doch bedarf es hier noch besonderer Überlegungen, welche Konfiguration dem (−)-Terpineol zuzuerteilen ist, denn es ist nicht ohne weiteres klar, auf welche Seite in diesem monocyclischen Terpenalkohol die Doppelbindung zu schreiben ist. Das Gleiche gilt für die lange bekannte Umwandlung von (+)-Pinen in (+)-Limonen, die unter dem Einfluß von verd. Säuren erfolgt und über das (+)-α-Terpineol geht.

Wallach hat angenommen, daß die endocyclische Doppelbindung im α-Terpineol und im Limonen sich nicht auf derselben Seite befindet wie im Pinen, sondern sich neu gebildet und zu demjenigen Kohlenstoffatom herübergeschlagen hat, von dem sich das Kohlenstoffatom mit der gem. Dimethylgruppe losgelöst hat. Er formuliert nämlich als labile Zwischenstufe ein γ-Pinen, dessen Existenz nach der von Wallach nicht erwähnten Bredtschen Regel nicht möglich ist:



α-Pinen γ-Pinen α-Terpineol

Ein sicherer Beweis für die von Wallach angenommene Lage der Doppelbindung im α-Terpineol läßt sich auf Grund der Beobachtung führen, daß α-Terpineol bei der Umsetzung von (+)-Bornylamin mit salpetriger Säure entsteht[1]. Hierbei bildet sich zunächst als Zwischenstufe das Kation:

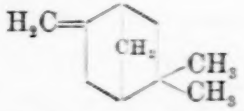


das sich unter Lösung der Bindung C_1—C_7 und Aufnahme von OH an C_7 stabilisiert; gleichzeitig bildet sich die Doppelbindung aus, die sich nur zwischen C_1 und C_2 legen kann.

[1] W. Hückel u. F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 528, 57 (1937).

Weiter ist mit dem (+)-Bornylamin das (+)-Pinen eindeutig durch die Reaktion von (+)-Pinen mit Chlorwasserstoff, die zum (+)-Bornylchlorid führt, verknüpft. Seitdem feststeht, daß diese Reaktion über das Pinenhydrochlorid geht[1]), die Doppelbindung des Pinens also zwischendurch aufgehoben wird, bleibt für den Eintritt des Chlors nur diejenige Stelle frei, von der sich die Bindung des Vierrings ablöst. Das Chlor und damit auch die Ketogruppe des Camphers muß sich daher auf derselben Seite des Sechsrings befinden, auf der der Vierring neben der Methylgruppe im Pinen ansetzt.

Auf Grund der Übersicht läßt sich bei Kenntnis der genetischen Beziehungen leicht die Zugehörigkeit einer ganzen Anzahl weiterer Terpenverbindungen zur d- und l-Reihe angeben, und ihre Formeln lassen sich entsprechend schreiben. So gehören beispielsweise (+)-Citronellol und (+)-Citronellal zur d-Reihe, (−)-β-Fenchen aus d(−)-Fenchol gehört ebenfalls zur d-Reihe und ist zu schreiben:



Die in den Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie 3. Aufl., Bd. I, S. 302 gegebenen Formeln der Fenchene sind im Sinne der hier getroffenen Zuordnung Formeln für die Fenchene der d-Reihe, bei denen das Atom C_4, auf das die Konfiguration bezogen wird, oben steht. Um sie mit den in der allgemeinen Übersicht gegebenen Formeln vergleichbar zu machen, muß man sie sich um 180° gedreht denken.

Erläuterung zu den Formeln 1—28

1. Über Pinenhydrochlorid und Bornylchlorid; Wagnersche Umlagerung. Aschan, C. 1921, III, 629; Meerwein, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1825 (1920); **55**, 2521 (1922).
2. Wagnersche Umlagerung mit nicht allzuschwachen Säuren. Delépine, Reisman u. Suau, Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] **47**, 966, 1930. Vgl. Aschan, Liebigs Ann. Chem. **387**, 29—30 (1912).

1 und 2, übersichtliche Verknüpfung durch Wallach, über das Nopinon und β-Pinen vgl. oben im Text.

---

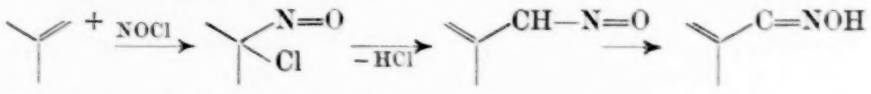
[1]) O. Aschan, Ofversicht Finska Vetens. Akad. Förhandl. **57**, A. Nr. 1 (1914); C. **1921**, II, 630; H. Meerwein u. J. Vorster, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2521 (1922).

3. J. Bredt u. W. H. Perkin jun., J. chem. Soc. (London) **103**, 2195 (1913); J. prakt. Chem. [2] **89**, 223 (1914); **131**, 46 (1931); J. Bredt u. M. Bredt-Savelsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2214 (1929). Vgl. auch die Biographie von W. H. Perkin jun., J. chem. Soc. (London) **1931**, 60.
4. Über Isoborneol mit wasserabspaltenden Mitteln oder Isobornylamin + HNO_2, teilweise auch aus Borneol bzw. Isoborneol auf denselben Wegen. Wagnersche Umlagerung.
5. Über α-Fenchol mit wasserabspaltenden Mitteln oder Fenchylamin + HNO_2 neben anderen Reaktionsprodukten (vgl. 10); Wagnersche Umlagerung.
6. Durch Oxydation, z. B. mit Ozon in schlechter Ausbeute; über ω-Nitrocamphen.
7. Mit Ozon: Komppa u. Hintikka, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 937 (1914); Komppa u. Roschier, Liebigs Ann. Chem. **470**, 141 (1929).
8. Zusammenstellung: Aschan, C. **1919**, I, 284. Z. B. mit Eisessig α-Terpinylacetat: Bouchardat u. Lafont, Ann. chim. [6] **9**, 518 (1886); Barbier u. Grignard, Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] **5**, 512, 519 (1904) u. a.
9. Über Bornylamin + HNO_2 neben anderen Reaktionsprodukten (vgl. 4). W. Hückel u. F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. **528**, 57 (1937).
10. Über Fenchylamin-nitrit + HNO_2 neben anderen Reaktionsprodukten. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **362**, 187 (1908). Die Reaktion geht wahrscheinlich über α-Terpineol als Zwischenstufe, a. a. O. S. 190, so daß das Terpineol sowohl vom Pinan-, wie Camphan-, wie Fenchantypus her zum Menthantypus hinüberleitet.

11a) Mit $KHSO_4$ Kremers, Pharm. Rev. **26**, 105 (1908); C. **1909**, I, 21; vgl. Flavitzky, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1960 (1887).

11b) Über Limonenhydrochlorid + 2% KOH. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **350**, 154 (1906); F. W. Semmler, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2190 (1895).

12. Katalytische Hydrierung mit Platin. Vavon, Compt. rend. **152**, 1675 (1911); Bull. Soc. chim. France, Mém. [4], **15**, 282 (1914); vgl. J. v. Braun u. G. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1057 (1929), die die Beobachtungen Vavons bestätigen konnten.
13. Über Limonennitrosochlorid und Oxim des (−)-Carvons:



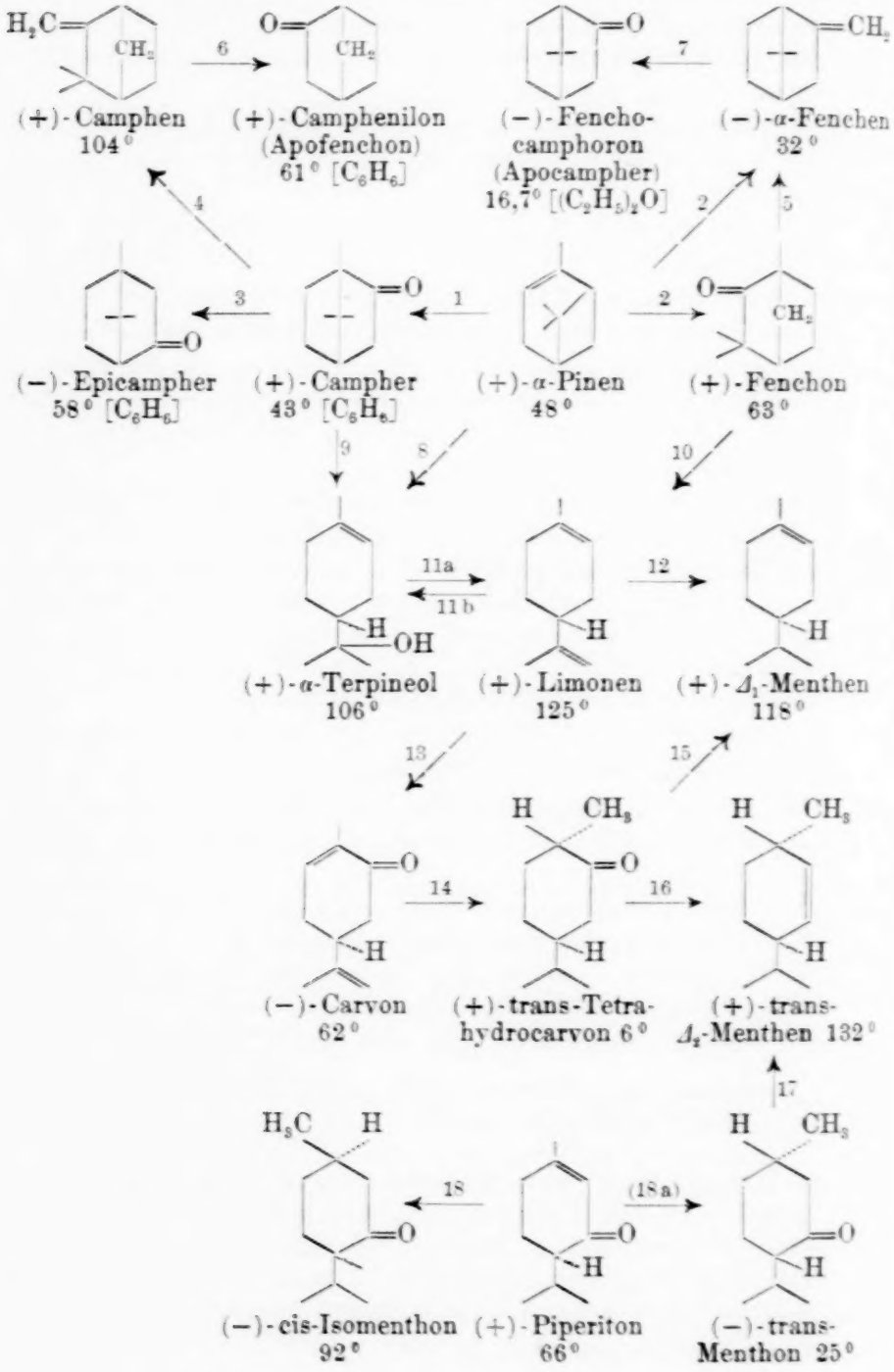
Die Doppelbindung steht daher auf der anderen Seite als beim Limonen. Tilden u. Shenstone, J. chem. Soc. (London) **31**, 558 (1877); Goldschmidt u. Zürrer, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2220 (1885). Vgl. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **246**, 227 (1888); **270**, 175 (1892) [Oxim des (+)-Carvons aus (−)-Limonen].

14. Vavon, Compt. rend. **153**, 68 (1911).

I. Verbindungen mit gleicher Anordnung an C_4

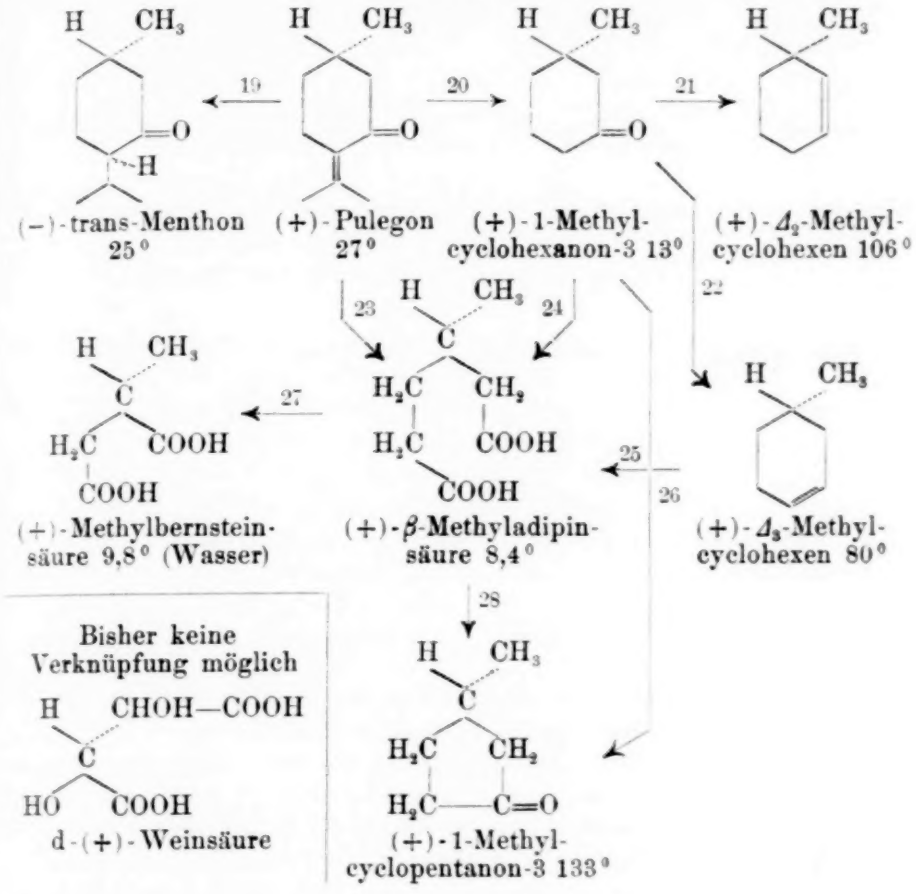
d-Reihe

Die Drehungen beziehen sich auf $[\alpha]_D^{20}$ und sind fast durchweg abgerundet. Es ist jeweils die höchste beobachtete Drehung eingesetzt:



II. Verbindungen mit gleicher Anordnung an C_1

d-Reihe



15. Über Carvomenthylamin + HNO_2.

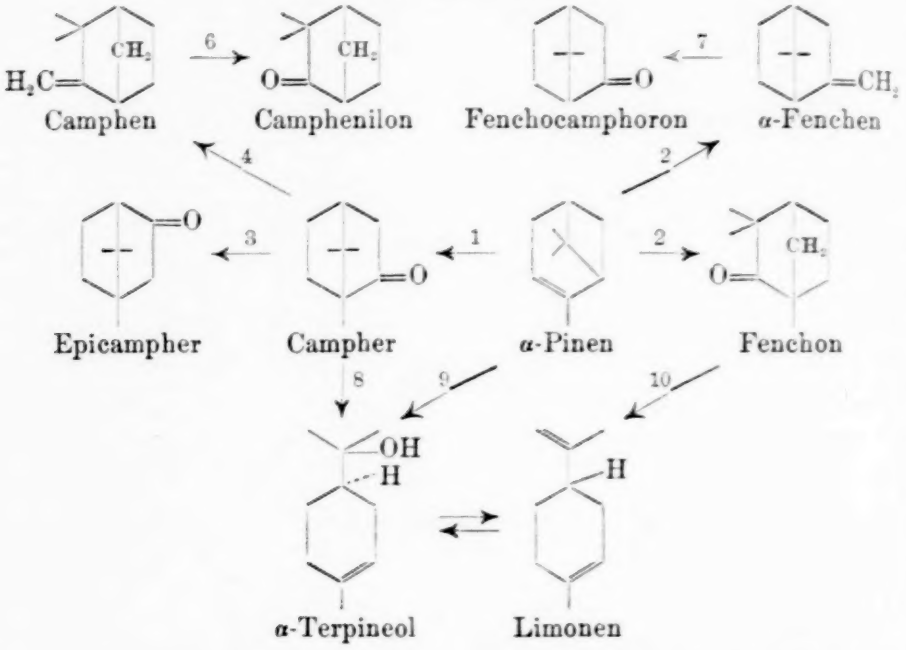
16. W. Hückel u. E. Wilip. Der Versuch ist in der Reihe des (+)-Carvons = (−)-Tetrahydrocarvons durchgeführt worden und hat (−)-Δ_1-Menthen neben (−)-Δ_2-Menthen ergeben[1]).

17. 1. Über l-Menthylamin durch erschöpfende Methylierung. Wallach u. Werner, Liebigs Ann. Chem. **300**, 278 (1898); später Read u. Hendry, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2549 (1938). Die Vermutung, daß in dem Wallachschen Menthen aus l-Menthylamin Δ_2-Menthen vorliegt, ist zuerst von Tschugaeff [anscheinend J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 1116 (1904) ausgesprochen worden]. Vgl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen S. 723 und 615.

2. Über den l-Mentholtoluolsulfonsäure-ester. W. Hückel und W. Tappe, Liebigs Ann. Chem. **543**, 195, 222 (1940).

[1]) Die experimentellen Einzelheiten werden in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden.

III. Formeln bicyclischer Terpene in der Schreibweise von Semmler



18. Der Weg ist bisher nur am (−)-Piperiton durchgeführt, das bei der katalytischen Hydrierung (+)-Isomenthon ergibt. Aus (+)-Isomenthon geht durch sterische Umlagerung an C_4 das (−)-Menthon hervor. Eigentlich müßte bei der Hydrierung des (−)-Piperitons auch (+)-Menthon entstehen, doch ist dessen Bildung bisher nicht nachgewiesen. J. Read u. W. J. Grubb, J. chem. Soc. (London) **1934**, 313; W. Hückel u. H. Niggemeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1354 (1939)[1]; F. Nerdel u. W. Doll, Schimmel-Ber. **1939**, 116.

18a) Der Weg 18a) ist demnach unmittelbar noch nicht verwirklicht; die konfigurativen Beziehungen sind aber dennoch vollkommen sicher.

19. Die katalytische Hydrierung des Pulegons gibt (−)-Menthon neben (+)-Isomenthon, also die beiden Diastereomeren mit verschiedener Anordnung an C_4, aber gleicher Anordnung an C_1. Skita u. Ritter, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3394 (1911). Dort ist irrtümlicherweise von einem teilweise „racemisiertem" statt „invertiertem" Menthon die Rede. Ebenda noch andere Literaturangaben über die Überführung von (+)-Pulegon in (−)-Menthol.

---

[1]) Die dort gemachte Angabe, daß neben (+)-Isomenthon (−)-Menthon entsteht, kann für optisch einheitliches (−)-Piperiton nicht zutreffen, aus dem neben (+)-Isomenthon (+)-Menthon entstehen muß. (−)-Menthon kann sich — neben einer äquivalenten Menge (+)-Menthon — nur bilden, wenn das Piperiton teilweise racemisiert ist oder während der Hydrierung eine teilweise Racemisierung eintritt.

20. Erhitzen mit Ameisensäure oder mit Wasser. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **289**, 338 (1896).
21. Wasserabspaltung aus 1-Methylcyclohexanol-3 vom $[\alpha]_D = -5^0$.
22. M. Mousseron u. R. Granger, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **5**, 1619 (1938).
23. Oxydation mit $KMnO_4$: F. W. Semmler, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3516 (1892); zuletzt J. v. Braun u. F. Jostes, ebenda **59**, 1091 (1926). Das verwendete Pulegon hatte $[\alpha]_D + 22^0$.
24. Oxydation mit $KMnO_4$: Wallach, Liebigs Ann. Chem. **289**, 344 (1896); Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3339 (1899).
25. Durch Oxydation: Markownikow u. Stadnikow, J. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1055 (1904); C. **1904**, I, 1346.
26. Über das Dibromid, nachfolgende Benzilsäureumlagerung und Oxydation; Wallach, Liebigs Ann. Chem. **414**, 319 (1917).
27. Abbau über (+)-Methyladipinsäure-amid, β-Methyl-1,4-diaminobutan, Dibenzoylverbindung mit PCl_5, (+)-β-Methyl-1,4-Dibrombutan, die entsprechende Acetylverbindung und das Glycol hinweg. J. v. Braun u. F. Jostes, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1091, 1444 (1926).
28. Durch Erhitzen mit Natronkalk. F. W. Semmler, Ber. dtsch. chem Ges. **25**, 3517 (1892) oder mit Kalk: Wallach, ebenda **32**, 3339 (1899); Zelinsky, ebenda **35**, 2489 (1902).

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Kinetik des hydrolytischen Abbaus der Cellulose

261. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **G. V. Schulz** und **H. J. Löhmann**[2])

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1940)

Zusammenfassung

Der hydrolytische Abbau der Cellulose in Phosphorsäure wird in homogener Lösung untersucht, um festzustellen, ob im Cellulosemolekül außer den normalen β-glucosidischen noch leichter spaltbare Bindungen (z. B. Esterbindungen) enthalten sind. Zu diesem Zweck wird die Abbaugeschwindigkeit in einer polymerhomologen Reihe fraktionierter, verschieden stark abgebauter Cellulosen bestimmt. Sind schneller spaltbare Bindungen im nativen Molekül vorhanden, so muß die Hydrolysenkonstante bei abnehmendem Polymerisationsgrad kleiner werden. — Der Abbau wird durch viscosimetrische Messung der Veränderung des Polymerisationsgrades verfolgt.

Der Abbau ist bezüglich der Cellulose eine Reaktion erster Ordnung. Verfolgt man ihn jedoch über eine längere Zeit, so nimmt die nach der ersten Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante allmählich scheinbar ab. Das beruht darauf, daß die Cellulose während der Hydrolyse immer uneinheitlicher wird, und daher der viscosimetrisch bestimmte Polymerisationsgrad in den späteren Stadien der Reaktion gegenüber dem mittleren Polymerisationsgrad zu groß ist. Es wurde, um diesen Effekt zu vermeiden, die Hydrolysegeschwindigkeit eines jeden Präparates nur bis zu einem Abbau von höchstens 40% gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit gehorcht im Bereich von 12—40° C sehr genau der Arrheniusschen Gleichung.

Die Abbaukonstante ist bei Polymerisationsgraden zwischen 130 und 1500 innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Polymerisations-

[1]) Zugleich 65. Mitteilung über Cellulose; 260. Mitteilung, gleichzeitig 64. Mitteilung über Cellulose, Cellulosechemie Bd. 18, 285 (1940).

[2]) D 25, 1940 (Freiburg i. Br.).

grad. Hieraus ergibt sich, daß im Innern der Cellulosekette keine wesentlich schneller spaltenden Bindungen als die β-glucosidischen, insbesondere keine Esterbindungen vorhanden sind. Auch die Auffassung, daß die Celluloseketten besonders leicht in der Mitte spalten, ist hierdurch widerlegt. Die am Ende der Ketten liegenden Bindungen spalten mit höherer Geschwindigkeit.

I. Einleitung

Nachdem durch die Untersuchungen von Staudinger und Mitarbeitern[1]) bewiesen worden ist, daß die Cellulose aus Makromolekülen besteht, in denen mehrere tausend Glucosereste hauptvalenzmäßig gebunden sind, und nachdem ferner Haworth[2]) gezeigt hatte, daß das Hauptverknüpfungsprinzip der Glucosereste die β-glucosidische Bindung ist, erhob sich die Frage, ob ein derart großes Molekül nur Bindungen von einer Art enthält. Es wäre ohne weiteres denkbar, daß neben den β-glucosidischen Bindungen noch andere, z. B. esterartige Bindungen in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen im nativen Cellulosemolekül enthalten seien[3]). Die Kenntnis über derartige Bindungen wäre von großer Bedeutung für die Beherrschung der Abbauvorgänge der Cellulose, die in der Technik eine große Rolle spielen. Sie wäre ferner möglicherweise geeignet, Licht auf die Vorgänge zu werfen, durch die die Cellulose in den Pflanzen entsteht und die heute noch völlig im Dunkeln liegen[4]).

Es stößt auf außerordentliche Schwierigkeiten, derartige abweichende Bindungen in der Cellulose auf analytischem Wege zu finden, da solche, wenn überhaupt, dann nur in sehr geringer Zahl vorhanden sind. Es wurde daher schon vor längerer Zeit der Versuch gemacht, mit Hilfe reaktionskinetischer Methoden nach derartigen Bindungen zu suchen. Die ersten ge-

[1]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); H. Staudinger u. H. Freudenberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2331 (1930); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219—265 (1937); H. Staudinger, Hochmolekulare Verbindungen — Kautschuk u. Cellulose — Springer, Berlin 1932.

[2]) W. N. Haworth, J. chem. Soc. (London) **1927**, 2809; Helv. chim. Acta **11**, 534 (1928).

[3]) Nach H. Staudinger u. A. W. Sohn [J. prakt. Chem. (2) **155**, 177 (1940)] kommen bei Oxydationsvorgängen Esterbindungen in das Cellulosemolekül hinein.

[4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **182**, 127 (1938).

naueren Messungen in dieser Richtung stammen von Freudenberg und Mitarb.[1]) W. Kuhn[2]) begründete die Methode theoretisch. Die Überlegung hierbei ist qualitativ folgende. Wenn schneller spaltbare Bindungen im Cellulosemolekül vorhanden sind, so müssen bei einem Abbau der Cellulose am Anfang der Reaktion pro Zeiteinheit mehr Bindungen gespalten werden als gegen Ende der Reaktion. Die Abbaugeschwindigkeit (gerechnet als Zahl der Bindungen, die in der Zeiteinheit gespalten werden) müßte also während des Verlaufes der Reaktion abnehmen.

Freudenberg und Mitarb.[1]) bauten Cellulose in 53%-iger Schwefelsäure ab, und bestimmten die Geschwindigkeit der Reaktion einerseits durch die Titration der aldehydischen Endgruppen nach Bergmann und Machemer[3]), andererseits durch Verfolgung der optischen Drehung. Ihre Versuche ergaben im Verlauf des Abbaus einen geringen Anstieg der Abbaukonstante (diese wird auf 1 Mol glucosidischer Bindungen bezogen). Sie erklärten ihre Versuche damit, daß die längeren Ketten mit einer von der Kettenlänge unabhängigen Hydrolysenkonstante, die im Verlauf der Reaktion entstehende Cellobiose jedoch mit einer höheren Konstante spaltet. Bestimmt man in einem Sonderversuch die Abbaukonstante der Cellobiose, so kann man nach den von Kuhn aufgestellten Gleichungen, aus diesem Wert und dem Gang der für die Cellulose bestimmten Konstanten die Abbaukonstante der in der Cellulose enthaltenen Bindungen berechnen. Die Versuche stimmten mit der Theorie gut überein.

Nach Rechnungen von Klages[4]) und Kuhn[5]) kann der Reaktionsverlauf auch so aufgefaßt werden, daß allgemein die Bindung eines endständigen Glucoserestes leichter gelöst werden kann als die Bindungen im Innern der Kette.

---

[1]) Freudenberg, Kuhn, Dürr, Bolz, Steinbrunn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930).

[2]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930).

[3]) Bergmann u. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930). — Diese Methode hat nach neueren Untersuchungen von K. Eder (Diss. Freiburg 1940) erhebliche Fehlerquellen.

[4]) F. Klages, Z. physik. Chem. Abt. A. **159**, 357 (1932).

[5]) W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A. **159**, 368 (1932).

Aus den Freudenbergschen Messungen ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen dieser Versuche der Schluß zu ziehen, daß mindestens 95% der im Cellulosenmolekül vorhandenen Bindungen β-glucosidischer Natur sind. Die übrigen 5% der Bindungen lassen sich mit der von Freudenberg angewandten Endgruppenmethode nicht sicher erfassen, da diese auf einen geringeren Prozentsatz gespaltenen Bindungen nicht mehr mit der genügenden Genauigkeit anspricht. Diese Bindungen sind aber für ein Verständnis der Abbauvorgänge und überhaupt des chemischen Baues der Cellulosemoleküle von großer Bedeutung. Das geht schon aus der Überlegung hervor, daß in einem nativen Cellulosemolekül vom Polymerisationsgrad 3000 ein Bruchteil von 5% die respektable Anzahl von 150 einzelnen Bindungen im Molekül bedeutet. Diese werden bei den Freudenbergschen Versuchen nicht erfaßt. Wird andererseits eine native Cellulose auf den Polymerisationsgrad 100 abgebaut, so wird von den vorhandenen Bindungen nur etwa 1% aufgespalten. Daraus geht hervor, daß über die Vorgänge im eigentlich makromolekularen Gebiet auf Grund der Freudenbergschen Versuchsergebnisse noch nichts ausgesagt werden kann. Ekenstam drückt das so aus, daß Freudenberg die Cellulose nicht als makromolekularen Stoff, sondern als eine Zuckerart, eine Oligosaccharid betrachtet.

Um den Abbau auch im makromolekularen Bereich zu verfolgen, benutzt Ekenstam[1]) daher eine Methode, die gerade auf hohe Molekulargewichte der Cellulose gut anspricht. Er löst Cellulose in konz. Mineralsäure, besonders Phosphorsäure, auf und verfolgt viscosimetrisch die durch den hydrolytischen Abbau hervorgerufene Verkleinerung des Polymerisationsgrades. Auch aus solchen Versuchen läßt sich, wie Ekenstam zeigt, die Abbaukonstante für die einzelnen Bindungen berechnen.

Ekenstam untersuchte auf diese Weise eine große Anzahl von Präparaten (native Baumwolle, Ramie, Zellstoff, Filtrierpapier, ungefällte Cellulose). Seine Resultate lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen. Native Produkte zeigen am Anfang des Abbaues eine relativ hohe Abbaukonstante, die

[1]) A. af Ekenstam, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936. (A.-B. Ph. Lindstets Univ. Bokhandel.)

rasch und bei weiterem Abbau dann langsamer abfällt. Zellstoffe und umgefällte Cellulosen (Hydrocellulose) zeigen, wenn man die Reaktion nur bis zu einer Verminderung der Kettenlänge um etwa 70% verfolgt, eine bei einigen Präparaten konstante, bei anderen mehr oder weniger stark abfallende Abbaukonstante. Verfolgt man den Abbau über einen weiten Bereich, so stellt sich meist zunächst ein schwacher Abfall, gegen Ende der Reaktion wieder ein Ansteigen der Abbaukonstante ein. Ekenstam erklärt seine Ergebnisse wie folgt: Native Cellulosen enthalten neben den β-glucosidischen Bindungen noch „native" Bindungen, die rascher spalten, und die relativ hohe Abbaukonstante zu Beginn der Versuche hervorrufen. In Hydrocellulosen sind nur β-glucosidische Bindungen enthalten, die in kurzen Ketten einen gegenüber der Cellulose etwas beschleunigten Abbau zeigen (in Übereinstimmung mit den Freudenbergschen Versuchen).

Eine genauere Diskussion der von Ekenstam angewandten Versuchsmethoden ergibt allerdings einige Mängel, die seine Schlußfolgerungen nicht als in jeder Hinsicht gesichert erscheinen lassen. Folgende drei Einwände können gegen die Ekenstamsche Arbeit erhoben werden:

1. Der Polymerisationsgrad zur Zeit 0 ist nicht genau bestimmt worden. Ekenstam suchte ihn zu ermitteln, indem er das Produkt nitrierte. In der Annahme, daß diese Umsetzung polymeranalog verlief, bestimmte er den Polymerisationsgrad des Nitrats und setzte diesen dann als Anfangspolymerisationsgrad bei der Ausrechnung der Abbaukonstante ein. Hiergegen ist einzuwenden, daß die Nitrierung nicht immer unter Aufrechterhaltung des Polymerisationsgrades (polymeranalog) verläuft[1]) und daß ferner, wie noch im 3. Abschnitt dieser Arbeit gezeigt werden wird, im Moment der Auflösung in Phosphorsäure ein beträchtlicher Abbau eintritt. Wegen dieser beiden Effekte hat Ekenstam bei den nativen Produkten zweifellos einen zu hohen Anfangspolymerisationsgrad in die Gleichungen eingesetzt, so daß er zu Beginn der Reaktion eine zu hohe Abbaukonstante fand. Der Schluß auf das Vorhanden-

[1]) H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 177 (1940).

sein schneller spaltender „nativer" Bindungen ist daher experimentell nicht gesichert und muß nachgeprüft werden.

2. Die K_m-Konstanten für die Ausrechnung des Polymerisationsgrades waren für Phosphorsäurelösung von Cellulose damals noch nicht genau bekannt, so daß die Absolutwerte, die Ekemstam für die Abbaukonstante findet, umgerechnet werden müßten.

3. Während des Abbaus ändert sich die Polymolekularität der Cellulose. Da der viskosimetrische Durchschnittspolymerisationsgrad vom mittleren Polymerisationsgrad je nach der Uneinheitlichkeit der Substanz verschieden stark abweicht, sind die Ekenstamschen Molekulargewichtsbestimmungen um einen beträchtlichen Faktor unsicher. Ist der Polymerisationsgrad der Ausgangssubstanz wesentlich größer als der der abgebauten Substanz, und ist ferner die Spaltungswahrscheinlichkeit für jede Bindung in der Kette gleich groß, so gilt für die Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade nach W. Kuhn[1]) die Gleichung

$$n_P = \alpha^2 (1 - \alpha)^P .$$

Hierin ist n_P die Anzahl Mole vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol (162) g Ausgangssubstanz, α der Bruchteil der aufgespaltenen Bindungen. Diese Verteilung entspricht vollständig derjenigen eines Polymerisats[2]). Wie G. V. Schulz[3]) zeigte, ist in einem solchen Falle der viscosimetrische Polymerisationsgrad doppelt so hoch wie der mittlere, den man osmotisch oder durch Endgruppenbestimmung erhält. Geht man von einem relativ einheitlichen Produkt aus, in dem der viscosimetrische Polymerisationsgrad mit dem mittleren annähernd übereinstimmt, und baut dieses stark ab, so ist aus diesem Grunde gegen Ende der Reaktion der mittlere Polymerisationsgrad halb so groß wie der viscosimetrisch bestimmte, der Abbau also weiter fortgeschritten als es nach der Messung erscheint. Rechnet man nun aus den Versuchen die Abbaukonstante aus, so muß diese (für den Fall, daß sie für alle Bindungen gleich ist) einen scheinbaren Gang bis auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes zeigen.

---

[1]) A. a. O.

[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. **30**, 379 (1935).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940).

In den Fällen, in denen Ekenstam den Abbau über ein größeres Intervall verfolgt, zeigt sich in der Tat ein solcher Gang [vgl. Tab. 50, 57, 58 der Arbeit von Ekenstam[1])]. Bei dem Abbau einer nativen Baumwolle, den wir vom Polymerisationsgrad 1400—70 verfolgten, konnten wir auch einen sehr ausgeprägten Gang in diesem Sinne feststellen (vgl. Tab. 1 und Abb. 1). Da eine genaue Ermittlung der Polymolekularität, die für die Eliminierung dieses Effektes notwendig wäre, bisher bei derartigen Präparaten nicht vorgenommen wurde, kommt hierdurch eine sehr beträchtliche Unsicherheit in die Bestimmung der Abbaukonstante hinein.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, unter grundsätzlicher Beibehaltung der von Ekenstam angewandten Meßmethoden, aber unter Vermeidung der bei ihm noch vorhandenen Fehlerquellen die Frage der rascher spaltenden Bindungen noch einmal in Angriff zu nehmen.

Zur Vermeidung des unter 1. genannten Fehlers, benutzten wir bei der Auswertung Molekulargewichtsbestimmungen, die in der gleichen Lösung, in der der Abbau gemessen wurde, vorgenommen waren. Auf diese Weise vermieden wir hypothetische Annahmen über den Anfangspolymerisationsgrad.

Der zweite Fehler war leicht zu vermeiden, da inzwischen durch Staudinger und Daumiller[2]) genaue Bestimmungen der K_m-Konstante für Cellulosen und Phosphorsäure ausgeführt worden waren. Wir machten noch einige Kontrollbestimmungen, die mit denen von Staudinger und Daumiller gut übereinstimmten.

Zur Vermeidung des dritten Fehlers schlugen wir für die Bestimmungen einen anderen Weg ein als Ekenstam. Wir gingen von folgender Überlegung aus. Befinden sich im Cellulosemolekül rascher spaltbare Bindungen, so werden diese beim Abbau zuerst gelöst, so daß von diesen in den abgebauten Molekülen um so weniger vorhanden sein müssen, je weiter der Abbau fortgeschritten ist. D. h. je kleiner der Polymerisationsgrad ist, um so niedriger wird die experimentell gefundene Abbaukonstante. Wir bestimmten daher die Abbaukonstante in

[1]) A. af Ekenstam, a. a. O.

[2]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2508 (1937).

Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad, an Stelle der von Ekenstam bestimmten Abhängigkeit von der Zeit. In diesem Fall kann man sich von dem durch das Anwachsen der Unheitlichkeit entstehenden Fehler freimachen, in dem man bei der Messung fraktionierte und daher relativ einheitliche Cellulosen verwendet.

Es ergab sich daher die Aufgabe, eine polymerhomologe Reihe hydrolytisch abgebauter Cellulosen von möglichst großer Einheitlichkeit herzustellen. Das geschah auf folgendem Wege. Von einem gut definierten Ausgangsmaterial (Baumwolle mit dem Polymerisationsgrad 3000) wurden einzelne Proben in Phosphorsäure gelöst und verschieden lange abgebaut. Die Abbauprodukte, die sich außer im Polymerisationsgrad noch in ihrer Polymolekularität unterschieden, wurden fraktioniert. Leider kann man nun Cellulose, wie schon Ekenstam mitteilt, in Phosphorsäure nicht sehr wirksam fraktionieren und als weiterer störender Effekt würde bei der Fraktionierung in Phosphorsäure noch ein unerwünschter Abbau eintreten. Dieses wurde dadurch umgangen, daß die abgebauten uneinheitlichen Cellulosen acetyliert wurden, dann diese Acetylcellulosen fraktioniert und die Fraktionen verseift wurden. Diese Operationen können wie Staudinger und Daumiller[1]) zeigten, polymeranalog, also unter Aufrechterhaltung des Polymerisationsgrades, ausgeführt werden. Im folgenden wird gezeigt, daß bei der polymeranalogen Umwandlung auch kein irreversibler Eingriff in das Cellulosemolekül, der zu einer Veränderung der Abbaukonstante führt, erfolgt (vgl. Abschnitt VI).

Von jedem Vertreter der so erhaltenen polymerhomologen Reihe wurde die Abbaugeschwindigkeit gemessen und daraus die Abbaukonstante (pro Mol glucosidischer Bindung) ausgerechnet. Es wurde hierbei jeweils nur so weit abgebaut (um etwa 40% des Polymerisationsgrades), daß die sich durch den Abbau verändernde Polymolekularität keinen Einfluß auf die gemessene Hydrolysenkonstante haben konnte. Es sei das Ergebnis der Messungen vorweggenommen: Vom Polymerisationsgrad 1500 bis 130 ist kein Abfall der Hydrolysenkonstante zu bemerken.

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219—265 (1937).

Es sind daher keine „nativen" Bindungen wie Ekenstam annimmt, im Cellulosemolekül vorhanden.

Wir versuchten ferner, den Abbau in kinetischer Hinsicht genauer zu charakterisieren, so daß er mit anderen hydrolytischen Spaltungsreaktionen verglichen werden konnte. Zu diesem Zweck wurde die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Cellulose und der Phosphorsäure sowie von der Temperatur genauer bestimmt. Aus diesen Versuchen ergibt sich auch ein weiterer Beweis dafür, daß die Cellulose in Phosphorsäure homogen gelöst ist.

Es wird häufig angenommen, daß die Cellulosemoleküle vorwiegend in der Mitte gespalten werden. Unsere Versuche zeigen, daß dieses nicht der Fall ist, sondern daß alle im Innern des Moleküls liegenden glucosidischen Bindungen die gleiche Spaltungswahrscheinlichkeit haben[1]).

II. Rechnerische Beziehungen

Die Messung der Abbaugeschwindigkeit muß, um viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen durchführen zu können, in sehr verd. Lösung durchgeführt werden. Das hat den Vorteil, daß der eine Reaktionspartner, das Wasser, in großem Überschuß vorhanden ist, so daß die Reaktion, wenn sonstige Komplikationen ausgeschaltet sind, nach der ersten Ordnung verläuft. Die Kontrollmessungen, die im Abschnitt V mitgeteilt werden, bestätigen diese Auffassung. Befinden sich demnach in der Lösung n Mole spaltbarer Bindungen (pro Liter), so können wir schreiben

$$\frac{dn}{dt} = -Kn, \tag{1}$$

wobei K die Abbaukonstante und t die Zeit bedeuten.

Um die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades $\bar{P}$ von der Zeit zu erhalten, geht man zweckmäßig von der selbstverständlichen Gleichung

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{d\bar{P}}{dn}\frac{dn}{dt} \tag{2}$$

---

[1]) Dies nahm auch W. Kuhn bei seinen Berechnungen an [Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930)], ohne daß allerdings damals ein Beweis hierfür vorlag.

aus. Aus (1) und (2) folgt

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = -\frac{d\bar{P}}{dn} K n. \tag{3}$$

Der Zusammenhang zwischen $\bar{P}$ und n ergibt sich aus folgendem. Die Konzentration der Glucosereste sei c (Mol/l). Da die Anzahl der Glucosereste in einem Cellulosemolekül um 1 größer ist als die Zahl der Bindungen, ist die Molkonzentration der Cellulose durch den Ausdruck $c-n$ gegeben. Andererseits ist die gleiche Größe gleich der Glucosekonzentration dividiert durch den mittleren Polymerisationsgrad. Es ist also

$$c - n = \frac{c}{\bar{P}}$$

bzw.

$$n = c\left(1 - \frac{1}{\bar{P}}\right). \tag{4}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{d\bar{P}}{dn} = \frac{\bar{P}^2}{c} \tag{5}$$

Durch Einsetzen von (5) in (3) ergibt sich

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = K(\bar{P}^2 - \bar{P}). \tag{6}$$

Durch Integration ergibt sich

$$t = \frac{1}{K} \ln \frac{1 - \frac{1}{P_a}}{1 - \frac{1}{P_t}} \tag{7}$$

worin P_a der Anfangspolymerisationsgrad, P_t der mittlere Polymerisationsgrad zur Zeit t bedeuten.

Entwicklung des Logarithmus in eine Reihe ergibt

$$\ln\left(1 + \frac{1}{P}\right) = \frac{1}{P} - \frac{1}{2P^2} + \frac{1}{3P^3} \mp \dots \tag{8}$$

Bei hohen Polymerisationsgraden genügt es, das 1. Glied der Reihe zu verwenden. Wir erhalten dann an Stelle von (7)

$$t = \frac{1}{K}\left(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_a}\right). \tag{9}$$

Aus den Polymerisationsgraden zu Beginn der Messung und zur Zeit t errechnet sich dann die Hydrolysenkonstante nach

$$K = \frac{1}{t} \frac{\bar{P}_a - \bar{P}_t}{P_a \cdot P_t}. \tag{10}$$

Berücksichtigt man in der Reihe (8) das 2. Glied, so erhält man

$$K = \frac{1}{t} \frac{\bar{P}_a - \bar{P}_t}{\bar{P}_a - \bar{P}_t} \left(1 + \frac{\bar{P}_a + \bar{P}_t}{\bar{P}_a \cdot \bar{P}_t}\right). \tag{11}$$

Bei einem Abbau bis zum Polymerisationsgrad 100 bleibt der Fehler bei Anwendung von (10) unter 1%, bis zum Polymerisationsgrad 10 reicht Gleichung (11) mit der gleichen Genauigkeit aus. Bei weiterem Abbau greift man zweckmäßig auf Gleichung (7) zurück. Gleichung (10) wird von Ekenstam[1]) bei seinen Messungen verwendet.

Wenn alle im Makromolekül vorhandenen Bindungen die gleiche Hydrolysenkonstante besitzen, so muß der aus den Versuchen nach (7) bzw. (10) oder (11) berechnete K-Wert unabhängig vom Polymerisationsgrad sein. Spalten die am Ende der Kette befindlichen Glucosereste rascher als die im Innern befindlichen, so tritt bei Verkleinerung des Polymerisationsgrades eine Erhöhung der Konstante ein, da sich die Zahl der Endgruppen während des Abbaus erhöht. Dieser Effekt wurde, wie schon bemerkt, von Freudenberg und Mitarbeitern[2]) und Ekenstam[1]) beobachtet. — Befinden sich einzelne rascher spaltende Bindungen im Innern der Kette, so tritt bei zunehmendem Abbau ein Abfall des nach (7), (10) oder (11) bestimmten K-Wertes ein, da diese Bindungen zuerst gespalten werden. Treten beide Erscheinungen zugleich auf, so geht K in Abhängigkeit von der Zeit und vom Polymerisationsgrad durch ein Minimum. Die genauere Berechnung dieser Effekte soll in einer späteren Arbeit vorgelegt werden.

Unter der Hydrolysenkonstante versteht man im allgemeinen die Spaltungs-(Abbau-)Konstante bei der Wasserstoffionenaktivität $a_{H\cdot} = 1$. Die „saure" Hydrolysenkonstante ist also durch die Gleichung

$$K_s = \frac{K}{a_{H\cdot}} \tag{12}$$

definiert. Nun bereitet es Schwierigkeiten, in konz. Säuren ein eindeutiges Maß für die Wasserstoffionenaktivität zu finden, worauf noch im Abschnitt Vb eingegangen wird. Wir haben uns aus diesem Grund damit begnügt, im Rahmen dieser Arbeit aus den Versuchen nur die Abbaukonstante K zu berechnen.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

III. Herstellung einer polymerhomologen Reihe hydrolytisch abgebauter Cellulosen von etwa gleicher Einheitlichkeit

a) Charakterisierung der Ausgangscellulose

Als Ausgangsmaterial zu den Untersuchungen diente Baumwolle[1]), die in gedrehten Strängen von schwach bräunlicher Farbe vorlag; im ganzen Material verteilt waren noch kleinere braune Kapselstückchen. Diese und die übrigen Nichtcellulosebestandteile wurden folgendermaßen entfernt:

Es wurde 6 Stunden unter Rückfluß und unter sauerstofffreiem Stickstoff mit 2%-iger Natronlauge gekocht; hierbei gehen die Kapselstückchen in Lösung und die Natronlauge färbt sich braun. Dann verdrängt man möglichst schnell das Alkali durch Auswringen der Baumwolle unter Wasser und läßt auch noch über Nacht unter fließendem Wasser stehen. Anschließend wird 10 Stunden lang mit Aceton extrahiert und schließlich bei 35° C i. V. getrocknet.

Nach dieser Behandlung war die Baumwolle frei von Kapselstückchen und die Farbe war rein weiß. Die Gewichtsabnahme betrug 9%.

Es zeigte sich, daß bei dieser Behandlung ein geringer Abbau eintrat; denn der Polymerisationsgrad der ursprünglichen Substanz betrug 2950 und ging durch die Reinigung auf 2500 zurück. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden viscosimetrisch in Schweizerlösung ausgeführt. Die angegebenen Polymerisationsgrade sind Durchschnittswerte.

Es besteht die Möglichkeit, daß sich durch die alkalische Behandlung Oxystellen im Cellulosemolekül ausbilden, wie wohl auch schon der geringe Abbau oxydativ erfolgt ist. Aus diesem Grunde wurde bei den nachfolgenden Messungen von der ungereinigten Baumwolle ausgegangen. Es ist nicht anzunehmen, daß die Nichtcellulosebestandteile in die bei den Messungen verwendeten Präparate gelangen, da beim Lösen in Phosphorsäure die braunen Kapselstücke ungelöst zurückbleiben und außerdem nach längerem Stehen einer Lösung

[1]) Wir erhielten die Baumwolle von der Kollnauer Baumwollspinnerei und -weberei, wofür wir Herrn Dir. Jeanmaire auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

sich ein grauer, schmieriger Rückstand abfiltrieren läßt, der wohl aus den Wachsen und Fetten der nativen Baumwolle besteht.

b) Auflösung in Phosphorsäure und hydrolytischer Abbau

Um eine noch einigermaßen bewegliche und rührbare Lösung zu erhalten, kann man von der Baumwolle vom Polymerisationsgrad 3000 nur etwa 4—5 g im Liter lösen. Die Lösungen wurden nach den Angaben von Ekenstam[1]) (vgl. S. 26—37) hergestellt. Als Durchtränkungssäure (1) und als „Dispergierungssäure" (2) wurden folgende Konzentrationen benutzt:

Säure 1: 73,2%, $d = 1{,}559$

„ 2: etwa 85%, $d = 1{,}679$

Es wurden dann die Lösungen in folgender Weise hergestellt:

In einem $2^1/_2$-Liter-Weithalskolben wurden 4—5 g Baumwolle mit 220 ccm Säure 1 über Nacht in verschlossenem Kolben im Eisschrank stehen gelassen. Nach etwa 15 Stunden wurden 750 ccm der vorher auf 0° gekühlten Säure 2 zugegeben und unter mehrmaligem Umschütteln noch etwa 2 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Erst dann wurde mechanisch so lange gerührt, bis Lösung eingetreten ist. Rührt man gleich nach Zugabe der Säure 2, so entstehen oft gequollene Klumpen, die am Rührer und an der Wand kleben bleiben und sich einer Lösung entziehen. Während der gesamten Auflösung wurde mit Kältemischung gekühlt und ein starker, getrockneter CO_2-Strom eingeleitet, um Luftfeuchtigkeit auszuschließen. — Nach etwa 5 Stunden ist Lösung eingetreten. Der Kolben wurde dann gut verschlossen in einen 20°-Thermostaten gesetzt und die Cellulose unter der Einwirkung der Phosphorsäure auf den gewünschten Polymerisationsgrad abgebaut.

Der Abbau wird durch die Ausfällung abgebrochen. Hierbei wurde wie folgt verfahren: Ungelöste Anteile wurden durch eine Glasfilternutsche (1 *Gl*) abfiltriert, das Filtrat dann in langsamem Strahl in eine 4-fache Menge gut durchrührten Eiswassers gegossen. Die freiwerdende Verdünnungswärme

[1]) A. a. O.

wurde durch weiteres Zugeben von Eis kompensiert. — Die Cellulose, die in weißen Flocken ausfällt, wurde sofort abzentrifugiert und durch 6—7-maliges Aufrühren mit Wasser und Zentrifugieren säurefrei gewaschen.

Ein kleiner Teil dieser feuchten säurefreien Cellulose wurde mit Alkohol, dann Aceton und schließlich Cyclohexan[1]) gut gewaschen und zur Molekulargewichtsbestimmung am Hochvakuum getrocknet. — Die Cyclohexanbehandlung bewirkt ein Auflockern der Flocken, die dann bei der Trocknung nicht verhornen oder zusammenkleben. Die umgefällte Cellulose ist ein weißes, je nach Polymerisationsgrad flockiges bis pulveriges Produkt. Die quantitative Durchführung einer derartigen Umfällung an einer bis zum Polymerisationsgrad 70 abgebauten Baumwolle ergab, daß ein Verlust nicht eintrat. Auch die niedermolekularen Anteile fallen quantitativ aus.

Auf diesem Wege wurden folgende Präparate hergestellt:

Tabelle 1

Durchschnittspolymerisationsgrade verschieden lange in Phosphorsäure abgebauter Cellulosen (Abbau bei 20° C; Konzentration der Phosphorsäure: 14 molar)

Nr.	Zeit des Abbaus in Stunden	$\bar{P}$ in Schweizerlösung	$K_{20°} \cdot 10^7$ nach (10) bzw. (11)
1	0	1400	—
2	12	518	16,8
3	13	475	17,8
4	15	447	16,9
5	39	263	13,2
6*)	45	237	13,0
7	61	186	13,0
8	61	183	12,7
9	119	113	11,4
10	159	88	11,1
11	207	80	9,5
12	208	76	9,9
13	209	73	10,3
14	5 Wochen**)	18	

*) Unter N_2 abgebaut.

**) Thermostat hat vorübergehend versagt, daher kann die Konstante nicht ausgerechnet werden.

[1]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Zeit bei dieser Abbaureihe. Man sieht, daß alle Punkte sehr gut auf eine Kurve (Kurve I) passen, die erst steil abfällt, dann aber flacher wird. (Über Spalte 4 der Tab. 1 und über Kurve II vgl. S. 271).

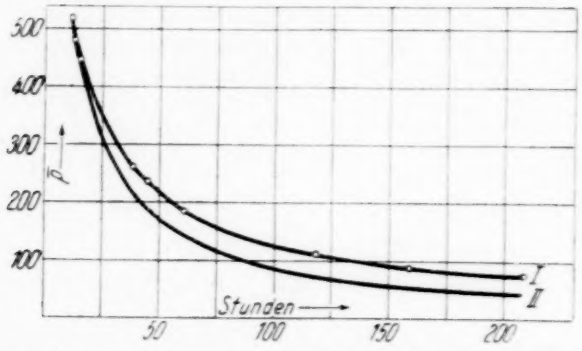


Abb. 1. Abhängigkeit des viscosimetrischen Durchschnittspolymerisationsgrades von der Zeit beim Abbau in 14 mol. Phosphorsäurelösung

Während bei allen Abbauversuchen unter Luft gearbeitet wurde, wurde Nr. 6 der Tab. 1 unter Sauerstoffausschluß und unter gereinigtem Stickstoff abgebaut. Da auch der Polymerisationsgrad dieser umgefällten Cellulose genau auf der Kurve liegt, ist zu schließen, daß der Abbau rein hydrolytisch erfolgt und weder direkt noch indirekt durch Luftsauerstoff beeinflußt wird.

Für die nachfolgende Acetylierung wurden folgende Produkte zusammengefaßt:

Nr. 2 mit Nr. 3 Nr. 7 mit Nr. 8 Nr. 12 mit Nr. 13;

außerdem wurde Nr. 14 acetyliert.

c) Die Acetylierung

Um polymeranologe Umsetzung der Cellulose zum Triacetat zu erreichen, wurde mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin acetyliert, wobei wir uns an die Vorschriften von K. Hess und N. Ljubitsch[1]) sowie H. Staudinger und H. Eilers[2]) hielten.

---

[1]) K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1462 (1928).

[2]) H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1611 (1935).

Hierbei tritt oft Braunfärbung der ausgefällten Triacetatfaser auf. Es wurde versucht, dieses durch Variation des Acetyliergemisches zu vermeiden. Die Untersuchung hatte das folgende Ergebnis:

Tabelle 2

Acetylierungsversuche

Nr.	Zusatz in ccm			Farbe der Acetatfaser	% Acetyl	$\bar{P}$
	Pyridin	Essigsäureanhydrid	Eisessig			
1	20	20	—	braun	44,7	755
2	20	13,4	6,6	weiß	44,9	660
3	20	10	10	„	41,7	etwa 600
4	20	20	ohne Cellulosezusatz: starke Braunfärbung des Gemisches			

Man sieht aus dieser Tabelle, daß ein Eisessigzusatz von 15% genügt, die Faser rein weiß zu erhalten, wobei sich auch das gesamte Gemisch kaum verfärbt. Jedoch findet hierbei gleichzeitig ein geringer Abbau statt. Ein größerer Zusatz von Eisessig führt zu einer unvollständigen Acetylierung. — Die Tatsache, daß sich das Acetylierungsgemisch auch ohne Cellulosezusatz stark braun färbt, zeigt daß die Verfärbung nicht durch Veränderung der Cellulose zustande kommt[1]). Es wurden alle Präparate im folgenden ohne Eisessigzusatz hergestellt, um eine polymeranaloge Umsetzung zu garantieren. Bei der nachfolgenden Fraktionierung gehen alle Verunreinigungen in die erste Fraktion, die bei den kinetischen Messungen nicht benutzt wurde.

Tab. 3 zeigt noch einmal die zur Acetylierung gelangten umgefällten Cellulosen sowie den Polymerisationsgrad der daraus hergestellten Triacetate.

Die Acetylgehalte entsprachen gut den theoretischen Werten der Triacetylcellulose von 44,8[2]). Es wurde großer Wert auf 100%-ige Acetylierung gelegt, da sonst die Fraktionierung, außer vom Molekulargewicht, vom Acetylgehalt beeinflußt werden könnte.

---

[1]) Nach Mitteilung von Herrn Prof. H. Staudinger entsteht im Gemisch von Pyridin und Eisessig Keten, das sich zu dunkelgefärbten Produkten polymerisiert.

[2]) Die Analysen führte in dankenswerter Weise Herr Dr. S. Kautz aus.

Tabelle 3

Die zur Weiterverarbeitung verwendeten Cellulosen sowie ihre Triacetate (die Nr. beziehen sich auf Tab. 1)

Nr.	2	3	7	8	12	13	14
$\bar{P}$ der Cellulose in Schweizerlösung	518	475	186	183	76	73	18
$\bar{P}$ des Triacetats in m-Kresol	480		150*)		70		18

*) Der geringe Abbau entstand durch 2-maliges Acetylieren; nach der 1. Acetylierung war der theoretische Acetylgehalt (44,8% nicht ganz erreicht.

d) Fraktionierung der Triacetate

Fraktioniert werden die Triacetate am besten aus Chloroformlösung durch Zugabe von Äther[1]). Aus Versuchen ergab sich folgende Methode als günstig:

Das Triacetat (1 g) wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst, die Lösung dann mit der mindestens 5-fachen Menge Aceton verdünnt. Die Lösung ist meist trübe durch kleine ungelöste Teile, die man durch Zentrifugieren abtrennt (Fraktion 0). Dann wurde durch Zugabe von Äther fraktioniert ausgefällt. Bei 20° im Thermostaten fallen die ersten Fraktionen langsam und gelatinös aus, die letzten schneller und flockig. Jede Fraktion wurde noch einmal in Chloroform gelöst, etwaige ungelöste Verunreinigungen abfiltriert, dann mit Aceton verdünnt und mit Äther ausgefällt. — Die mit Äther aus Chloroform gefällten Triacetate sind nicht mehr faserig, beim Trocknen bilden sich Filme oder feste Klumpen. Die Fraktionen mit einem Polymerisationsgrad unter 150 lassen sich leicht pulverisieren, die höheren nicht mehr. Da sich die höheren verhornten Acetate schwer verseifen lassen, wurde nach Möglichkeit ein dünner Film hergestellt, was man durch langsames Eindunsten der Chloroformlösung in einer weiten Krystallisierschale leicht erreichen kann.

Die Ergebnisse der Fraktionierungen sind in den Tab. 4 bis 7 zusammengestellt.

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937), erwähnten diese Methode kurz, die ihnen zur Reinigung ihrer Acetate diente.

Tabelle 4

Fraktionierung von Triacetat Nr. 2/3 (Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes: 480)

Nr. der Fraktion	Gewichts-%	$\bar{P}$
1	35,0	640
2	11,7	590
3	30.2	470
4	17,7	380
5	5,4	150

Tabelle 5

Fraktionierung von Triacetat Nr. 7/8 (Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes: 150)

Nr. der Fraktion	Gewichts-%	$\bar{P}$
1	10,5	255
2	8,2	215
3	47,7	175
4	15,2	125
5	7,4	90
6	10.9	50

Tabelle 6

Fraktionier. von Triacetat Nr. 12/13 (Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes: 70)

Nr. der Fraktion	Gewichts-%	$\bar{P}$
1	36,0	91
2	16,7	60
3	19,9	49
4	15,5	40
5	11,7	23

Tabelle 7

Fraktionierung von Triacetat Nr. 14 (Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes: 17,5)

Nr. der Fraktion	Gewichts-%	$\bar{P}$
1	30,3	20,5
2	14,6	18,4
3	19,5	16,0
4	8,0	14,4
5	16,0	11,4
6	11,6	8,6

Man sieht bei allen Fraktionierungen einen ziemlich guten Fraktioniereffekt, der allerdings nach den niedrigen Polymerisationsgraden hin wesentlich besser ist als nach den höheren. Dies ist auf die oben erwähnte starke Fällungsverzögerung nach Zugabe von Äther zurückzuführen. Der Anteil, der nach etwa 15 Stunden ausgefällt ist, tritt nie als flüssige Phase auf, wie z. B. bei der Fraktionierung von Cellulosenitraten[1]), Polystyrolen usw., sondern in einer gelatinösen Form, in der ähnliche Verhältnisse eintreten wie bei den Polyäthylenoxyden[2]), die sich auch sehr schwer fraktionieren lassen. Die großen ersten Fraktionen wurden noch 1—2-mal erneut auseinanderfraktioniert (vgl. Tab. 8) und durch öftere Wiederholung hätten

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936); Abt. A, **179**, 321 (1937); G. V. Schulz u. B. Jirgensons, ebendort Abt. B, **46**, 105 (1940).

[2]) E. H. Lovell u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1916 (1939); G. V. Schulz u. E. Nordt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 116 (1940).

sich auch wohl noch höhermolekulare Fraktionen herausholen lassen. Jedoch wurden bei einem Fraktioniereffekt, wie ihn die Tabellen angeben, die Aufteilung beendet, da die Behandlung mit Chloroform, Aceton und Äther nicht ganz ohne Abbauwirkung auf das Triacetat zu sein scheint und außerdem immer ein Substanzverlust eintritt. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit kann die Fraktionierung aber als ausreichend angesehen werden, da zur Verseifung und anschließenden kinetischen Messung nach Möglichkeit immer eine mittlere Fraktion gewählt wurde, die naturgemäß einheitlicher ist als die am Rand liegenden Fraktionen.

Tabelle 8

Fraktionierschema einer Acetylcellulose mit dem mittleren Polymerisationsgrad 585 (Ausgangsmenge: 1 g)

Fraktions-Nr.	Zugabe von Äther in ccm	Gewicht in mg der Fraktion	Gewichts-%	Polymerisat.-Grad
0	—	23	2,29	—
1	70	840	84	—
2	200	110	10,97	360
3	eingedunstet	16	1,59	225
1a	50	51	5,08	643
1b	10	567	56,58	660
1c	20	43	4,29	483
1d	eingedunstet	112	19,16	430
1b A	30	325	38,32	710
1b B	eingedunstet	155	18,26	455

e) Verseifung

Verseift wurden die Triacetate unter Sauerstoffausschluß mit 0,5 n-methylalkoholischer Natronlauge[1]). Nach etwa 15 Stdn. gießt man unter Rühren in die berechnete neutralisierende Menge verd. Essigsäure, filtriert, wäscht 24 Stunden lang mit Wasser, dann kurz mit Alkohol, Aceton, Cyclohexan und trocknet i. V. bei 35°. (Bei der Verseifung geht bei braunen Fasern ein Teil des Farbstoffes in Lösung.)

[1]) M. Samec, Kolloidchem. Beihefte **39**, 438 (1934); H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 818 (1936); H. Staudinger u. G. Daumiller, a. a. O.

Zur Kontrolle der Polymeranalogie der verseiften Cellulose mit dem Triacetat wurden einige Probeverseifungen an verschiedenen abgebauten Präparaten durchgeführt. Diese bestätigen wie Tab. 9 zeigt, daß die Verseifung nach dieser Methode unter Aufrechterhaltung des Polymerisationsgrades verläuft, wie auch Staudinger und Daumiller[1]) gefunden hatten.

Tabelle 9

Kontrolle der Polymeranalogie bei der Verseifung

Acetat			Vers. Acetat
Herkunft	$\bar{P}$ in m-Kresol $K_m = 6{,}3 \times 10^{-4}$	$\bar{P}$ in Schweizerlösung[2])	$\bar{P}$ in Schweizerlösg. $K_m = 5{,}0 \times 10^{-4}$
Linters 700 aus H_3PO_4 umgefällt	560	580	540
Linters 1400 aus H_3PO_4 umgefällt	700	710	695
desgl.	730	750	670
Linters 1400 Acetat-Fraktion	280	—	280
Linters 1400 in H_3PO_4 abgebaut und umgefällt	295	300	330
Baumwolle in H_3PO_4 abgebaut und umgefällt	740	750	740

Durch die vorangehend beschriebene Methode wurde eine Reihe verschieden stark abgebauter Cellulosen hergestellt, deren einzelne Glieder von etwa gleicher Einheitlichkeit sind. Die Präparate sind in Tab. 10 zusammengestellt[3]).

[1]) A. a. O.

[2]) Beim Auflösen des Triacetates in Schweizerlösung tritt gleichzeitig eine Verseifung ein. Wie schon H. Staudinger u. G. Daumiller (a. a. O.) nachwiesen, tritt hierbei kein Abbau ein. Die Messungen in Schweizerlösung wurden unter strengstem Luftausschluß ausgeführt.

[3]) Es wurde durch Analysen von Dr. S. Kautz festgestellt, daß in verseiften Produkten die Acetylgruppen quantitativ entfernt waren. Es sei darauf hingewiesen, daß der Acetylgehalt durch saure Verseifung bestimmt werden muß, da bei alkalischer Verseifung leicht Zersetzung eintritt.

Tabelle 10

Die für die kinetischen Messungen hergestellten Präparate

Fraktionsbezeichnung	Aussehen des Acetates	Polym.-Grad des Acetates in m-Kresol	Bezeichnung der aus dem Acetat gewonnenen Cellulose	Polym.-Grad in Phosphorsäure	Aussehen
2/3; Fr. 1	grauer Film	(640)	I	482	grauer Film
2/3; Fr. 4	hellgelb, verhornt, nicht pulvrisierbar	381	II	383	grau hart
7/8; Fr. 3	hellbraun, verhornt, nicht pulvrisierbar	175	III	174	hellbraun, hart
12/13; Fr. 1	gelb, pulvrisierbar	91	IV	90	hellgelbes Pulver
12/13; Fr. 3	hellgelb, pulvrig	49	V	49,5	helles Pulver
12/13; Fr. 4	desgl.	40	VI	32	„ „
14; Fr. 1	weißesPulver	20	VII	19,5	weißes Pulver

IV. Bestimmung des Polymerisationsgrades der Cellulosen in Phosphorsäurelösung

a) Allgemeines

Die Abbaugeschwindigkeit der Cellulose wurde in der Weise gemessen, daß Celluloselösungen bestimmter Konzentration in Phosphorsäure hergestellt und in Ostwald-Viscosimeter eingefüllt wurden. Die gefüllten Viscosimeter wurden in Thermostaten (mit 12, 20, 29, 40° C) gebracht, zu bestimmten Zeiten daraus entnommen und die Durchflußzeit der Lösung bei 0° C gemessen. Gleich nach der Herstellung der Lösung wurde deren Dichte im Pyknometer gemessen und daraus die Phosphorsäurekonzentration berechnet.

Der Durchschnittspolymerisationsgrad P wurde aus der spezifischen Viscosität η_{sp} nach der Staudingerschen Gleichung

$$\bar{P} = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{sp}}{c} \tag{20}$$

(c = Konzentration in g/Liter) berechnet. Die spezifische Vis-

cosität konnte aus den Durchflußzeiten der Phosphorsäure t_0 und der Celluloselösung t_c nach der Gleichung

$$\eta_{sp} = \frac{t_c - t_0}{t_0}$$

ermittelt werden, da die Dichte der Phosphorsäurelösung durch die geringen darin enthaltenen Mengen Cellulose nicht merklich beeinflußt wird, zumal die Cellulose fast die gleiche Dichte hat wie die Phosphorsäure der angewandten Konzentration. Die K_m-Konstante wurde von Staudinger und Daumiller[1]) bestimmt. Für die Messungen dieser Arbeit wurde sie noch einmal nachkontrolliert.

Aus der zeitlichen Veränderung des Polymerisationsgrades wurde nach Gleichung (10) bez. (11) die Abbaukonstante ausgerechnet.

Im folgenden wird zunächst die Herstellung der Lösungen und die Bestimmung der K_m-Konstante beschrieben und dann kurz auf die Meßmethode eingegangen.

b) Herstellung der Lösung

Die Angaben von Ekenstam[2]) haben sich als am geeignetsten erwiesen, Cellulose in Phosphorsäure in Lösung zu bringen. — Er stellte fest, daß Cellulose sich in diesem Lösungsmittel nur dann löst, wenn sie mit einer Phosphorsäure ganz bestimmter Konzentration vorbehandelt wird. Die von Ekenstam experimentell ermittelte Konzentration der „Durchtränkungssäure", die die besten Lösungsbedingungen hervorruft, liegt bei 73,2% Phosphorsäure, was einer Zusammensetzung von $H_3PO_4 . 2H_2O$ genau entspricht. Er schließt hieraus, daß sich zunächst die Additionsverbindung

$$(C_6H_{10}O_5 . 2H_2O . H_3PO_4)_x$$

ausbilden muß, und daß nur diese in der dann zugegebenen konzentrierteren „Dispergierungssäure" in Lösung geht.

Die Konzentration der Dispergierungssäure ist so zu wählen, daß die Gesamtkonzentration in einem „Dispergierungsgebiet" liegt, das Ekenstam experimentell ermittelte und das Abb. 2 zeigt. Diese ist der Arbeit von Ekenstam entnommen, jedoch sind die Molekulargewichte mit den neuen K_m-Konstanten (vgl.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2508 (1937). [2]) A. a. O. S. 241.

S. 262) berechnet. Danach ändert sich die Auflösungskonzentration mit dem Molekulargewicht und mit der Temperatur, die während der Auflösung herrscht, und zwar wird das Konzentrationsgebiet, in dem noch Auflösung erzielt werden kann, mit steigendem Molekulargewicht immer enger, und verschiebt sich mit fallender Temperatur immer weiter zu niedrigeren Phosphorsäure-Molaritäten. — Die günstigsten Lösungsbedingungen erhält man, wenn man sich in der Mitte dieses Gebietes befindet.

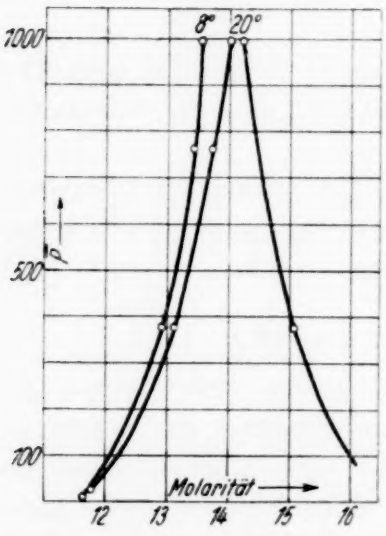


Abb. 2. Dispergierungsgebiet von Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades nach Ekenstam. Die Polymerisationsgrade wurden mit Hilfe der neu ermittelten K_m-Konstanten ausgerechnet

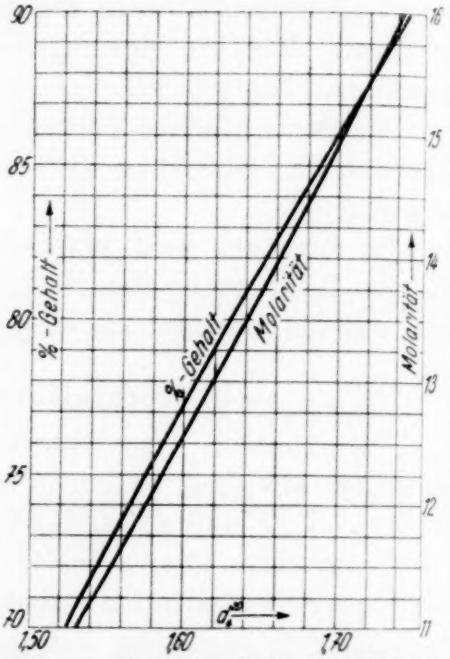


Abb. 3. Prozentgehalt (g H_3PO_4 in 100 g Lösung) und Molarität der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Dichte[1])

In der vorliegenden Untersuchung wurde mit zwei Phosphorsäurekonzentrationen gearbeitet, die aus der käuflichen 89%-igen Phosphorsäure hergestellt wurden:

1. der Durchtränkungssäure: Säure 1,

$$d_4^{20} = 1{,}5590,\ 11{,}65 \text{ molar},\ 73{,}2\%\text{-ig},$$

2. der Dispergierungssäure Säure 2,

$$d_4^{20} = 1{,}6825,\ 14{,}5 \text{ molar},\ 84\%\text{-ig}.$$

Den Zusammenhang zwischen Dichte, Molarität und Prozentgehalt zeigt Abb. 3.

[1]) Nach Landolt-Börnstein und Critical Tables.

Mit diesen Säuren erhielt man Lösungen, deren Dichte zwischen 1,640 und 1,655 lagen, was einer Molarität von 13,5—13,9 entspricht. Diese Werte fallen gut in die Mitte eines Dispergierungsgebietes (Abb. 2), das man sich noch etwas weiter links als die beiden eingezeichneten denken muß, da alle Auflösungen bei 0° und tieferer Temperatur vorgenommen wurden. Durch Zugabe geringer Mengen Wasser nach der Auflösung wurde oft die Dichte noch weiter herabgesetzt.

Im einzelnen wurde bei der Lösung wie folgt vorgegangen:

In einem 100-ccm-Weithalsrundkolben wird so viel von der zu messenden Substanz eingewogen, daß die Lösung einen η_{sp}-Wert von etwa 0,15 enthält. — Alle Substanzen sind durch mehrtägiges Trocknen im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz gebracht und sind praktisch wasserfrei. — Aus einer automatischen Standbürette wurden unter Eiskühlung 11,0 ccm der Säure 1 (Durchtränkungssäure) zugegeben und je nach Beschaffenheit des Materials wie folgt weiter behandelt: Pulverige Cellulosen mit großer Oberfläche sind nach 2—3-stündigem Rühren unter Kühlung schon so gut durchtränkt und gequollen, daß Säure 2 zugegeben werden kann. — Verhornte, harte Produkte, die man gelegentlich bei der Verseifung erhält, läßt man am besten gut verschlossen über Nacht im Eisschrank mit der Säure 1 stehen. — Hochmolekulare Cellulose (Baumwolle vom Polymerisationsgrad 2500 z. B.) bringt man am besten in Lösung, wenn man sie während der Durchtränkung mit einem unten breit gedrückten Glasstab zerquetscht und verteilt, da sich sonst leicht runde, harte, halbgequollene Klumpen ausbilden, die von der Lösungssäure nur sehr schwer angegriffen werden. Nach dieser Durchtränkungsvorbehandlung wird ebenfalls aus einer automatischen Vorratsbürette 39 ccm der Dispergierungssäure Nr. 2 zugegeben. Durch Rühren wird nun am schnellsten die Auflösung erreicht, jedoch hat man sich auch hierbei etwas nach der Substanz zu richten; so ist es bei hochmolekularen Cellulosen, die in Faserform vorliegen, besser, erst einige Zeit ohne Rühren zu lösen, da sich sonst die Fasern um den Rührer wickeln und unlösliche Klumpen bilden. — Auf gute Kühlung ist um so mehr zu achten, je höher der Polymerisationsgrad ist. Es wurde allgemein mit Kochsalz/Eismischung gekühlt, also Temperaturen von −15 bis −5° eingehalten, um einen Abbau nach Möglichkeit zu vermeiden. Bei niedermolekularer Cellulose genügt aber auch Eistemperatur. — Die Auflösungszeit hängt erstens ab von der Genauigkeit der Konzentration der Durchtränkungssäure: Durchtränkungssäuren, mit einer Konzentration, die von der Dichte 1,5596 abweichen, verschlechtern die Auflösungsbedingungen wesentlich. Ferner ist naturgemäß die äußere Beschaffenheit der Substanz von Einfluß; so brauchte man oft $1^1/_2$ Tage, um verhornte Cellulosen zu lösen. — Schließlich steigt die Auflösungszeit mit dem Molekulargewicht. Die native Baumwolle von

einem Polymerisationsgrad 2500 löst sich nur sehr schwierig innerhalb von 50 Stunden, während die ganz niedermolekularen abgebauten Cellulosen mit einem Polymerisationsgrad von etwa 50 sich fast momentan lösen. — Um zu vermeiden, daß die hygroskopische Phosphorsäure Wasser aus der Luft aufnimmt, wird während des Rührens ein kräftiger Strom getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet. Auf diese Weise gelingt es sehr genau, eine bestimmte Phosporsäure-Konzentration zu erreichen. — Da konz. Phosphorsäure Glas angreift, wurden sämtliche Geräte, die zur Messung Verwendung fanden, vorher mit konz. Phosphorsäure bei 100° 2 Tage lang behandelt und so gegen weitere Ausätzung konstant gemacht. Besonders wichtig ist dies bei Pyknometer, Pipette und Viscosimeter.

c) Bestimmung der K_m-Konstante der Cellulose in Phosphorsäurelösung

H. Staudinger und G. Daumiller[1]) hatten durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen festgestellt, daß bei Cellulose-Triacetaten Molekulargewicht und Viscosität gemäß Gleichung (20) einander proportional sind. Die K_m-Konstante der Triacetate ist nach diesen Messungen in m-Kresol $6{,}3.10^{-4}$. Verseift man die Triacetate, deren Molekulargewichte bekannt sind und mißt die Viscosität der so gewonnenen Cellulosen in Schweizerlösung und in Phosphorsäure, so ergibt sich, daß auch in diesen Lösungen die Staudinger-Gleichung zutrifft. Nach den Bestimmungen von H. Staudinger und G. Daumiller ist die K_m-Konstante in Schweizerlösung 5.10^{-4} und in Phosphorsäure $18—21.10^{-4}$ [2]).

Bei der K_m-Konstanten-Bestimmung gingen wir in Anlehnung an H. Staudinger und G. Daumiller folgendermaßen vor: Durch die genannten Autoren ist nachgewiesen[1]), daß man Cellulose mehrmals hintereinander acetylieren und verseifen kann, ohne daß sich der Polymerisationsgrad ändert. Bestimmt man also nebeneinander beim Triacetat in *m*-Kresol und bei der daraus durch Verseifung in methylalkolischer Natronlauge zurückgenommene Cellulose in Phosphorsäure die spezifische Viscosität, so müssen sich die erhaltenen Werte direkt wie die K_m-Konstanten der beiden Produkte in diesem Lösungsmittel verhalten. Es ist also

---

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, a. a. O.

[2]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2508 (1937).

$$(21) \qquad \frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{Cell. } H_3PO_4}}{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{\text{Ac. mK}}} = \frac{(K_m)_{\text{Cell. } H_3PO_4}}{(K_m)_{\text{Ac. mK}}} = Q.$$

Hier bezieht sich der Index Ac. mK auf Messungen der Acetate in m-Kresol, der Index Cell. H_3PO_4 auf Cellulose-lösungen in Phosphorsäure. Unter der Voraussetzung, daß die Staudingersche Gleichung (20) für Cellulose in Phosphorsäure zutrifft, muß Q vom Polymerisationsgrad unabhängig sein. Aus dem Verhältnis Q und aus dem von Staudinger und Daumiller auf Grund osmotischer und viscosimetrischer Messungen berechneten K_m-Wert in m-Kresol ($6{,}3.10^{-4}$) ergibt sich für die K_m-Konstante in Phosphorsäure

$$(22) \qquad K_{m\text{Cell. } H_3PO_4} = 6{,}3.10^{-4}.Q.$$

Tab. 11 gibt die Untersuchung wieder. Die K_m-Konstante der Triacetate in m-Kresol (Spalte 2) steigt nach Bestimmungen von H. Staudinger und K. Eder[1]) bei niedrigen Polymerisationsgraden an. In Spalte 5 ist unter $\eta_{sp}/c_{korr.}$ folgendes zu verstehen: es wurde der hydrolytische Abbau während der Lösungszeit berücksichtigt, d. h. es wurde nach der Formel

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{korr.} = \frac{\eta_{sp}/c_{gemessen}}{1-\eta_{sp}/c_{gem.}.K_0.t}$$

die sich aus Gleichung (10) (S. 247) ableitet, η_{sp}/c auf die Nullzeit extrapoliert.

Tabelle 11

Ermittlung der K_m-Konstante in Gleichung (21) für Lösungen von Cellulosen in Phosphorsäure bei 0° C

Acetat in m-Kresol			Verseiftes Acetat in Phosphorsäure				
$\frac{\eta_{sp}}{c}.10^2$	$K_m.10^4$ m-Kresol	$\bar{P}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}.10^2$ gem.	$\frac{\eta_{sp}}{c}.10^2$ korr.	Q nach (21)	$K_m.10^4$ H_3PO_4 bei 0° nach (22)	$\bar{P}$ nach (20) $K_m = 20{,}0.10^4$
24,0	6,3	381	74,8	76,6	3,19	20,1	383
11,0	6,3	175	34,4	34,8	3,16	19,9	174
5,73	6,3	91	17,0	18,0	3,14	19,8	90
3,1	6,3	49	9,88	9,9	3,19	20,1	49,5
1,25	6,4	19,5	3,9	3,9	3,12	20,0	19,5
0,66	7,6	8,6	1,58	1,58	2,40	18,3	7,9
						19,7	

[1]) Diss. K. Eder, Freiburg i. Br. 1940.

K_0 bedeutet hier die Abbaukonstante bei der Lösungstemperatur ($3{,}0.10^{-8}$) und t die Auflösungszeit in Minuten.

Spalte 7 verzeichnet die nach Gleichung (22) ermittelten Werte für $K_{m\,\text{Cell. }H_3PO_4}$, aus denen sich der Durchschnitt $K_m = 19{,}7.10^{-4}$ ergibt. Hierbei sei bemerkt, daß diese K_m-Konstanten für Messungen bei 0° (Eistemperatur) gilt, für 20° ist sie etwa 18.10^{-4}.

Wir benützten bei den folgenden Messungen, die sämtlich bei Eistemperatur vorgenommen wurden, die abgerundete K_m-Konstante 20.10^{-4}.

Ekenstam rechnete wie schon erwähnt (S. 244) mit einer K_m-Konstante $12{,}4.10^{-4}$. Er bestimmte diesen Wert durch vergleichende Messungen an den Cellulosenitraten, die er aus den in Phosphorsäure gemessenen Cellulosen herstellte. Da diese Nitrate aber oft eine Erhöhung erfahren[1]), ist der Faktor Q [Gleichung (21)] bei Ekenstam zu klein und es ergibt sich somit eine zu niedrige K_m-Konstante.

d) Meßmethode

Die Celluloselösung enthält noch von der Auflösung her Kohlensäure, die die Viscosität beeinflußt. Um die Kohlensäure möglichst zu entfernen, wurde unter Vorschalten eines Trockenturms und unter weiterer Kühlung mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Beim Schütteln schäumt die Lösung auf und nach 15 Minuten ist die Kohlensäure größtenteils entfernt.

Es ist nötig, die Lösung zu filtrieren, denn sie kann, auch wenn sie vollkommen klar erscheint, kleine, glasklare, gequollene Teilchen enthalten, die nicht ohne weiteres zu erkennen sind[2]). Durch eine Glasfilternutsche (3 G 3), oben verschlossen mit einem durchbohrten Gummistopfen mit Glasrohr, wurde die Lösung durch den Nutschenstiel in den Tiegelraum hineingesaugt, also umgekehrt als sonst üblich. Auch hierbei ist

---

[1]) H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 177 (1939).

[2]) Die Masse dieser gelegentlich auftretenden Teilchen ist so gering, daß der hierdurch auftretende Konzentrationsfehler nicht ins Gewicht fällt. Durch mehrfache Reproduktion jeder Meßreihe (mit neuen Einwaagen) konnten mögliche Fehler sofort erkannt werden.

auf Kühlung und schnelles Arbeiten zu achten. Von der filtrierten Lösung wurden entsprechende Mengen in das Viscometer und Pyknometer pipettiert. Die Viscosität wurde in Ostwald-Viscosimetern bei 0° C gemessen.

Die Abmessungen eines Viscosimeters sind etwa:

Kugel über der Kapillare:		1 ccm
Durchmesser der	„	1,10—1,15 mm
Länge der	„	10 cm.

Gefüllt wird das Viscosimeter mit 3 ccm Lösung.

Die Viscosität der Phosphorsäure ist abhängig von ihrer Dichte, daher war es notwendig, für jedes Viscosimeter die Abhängigkeit der Durchflußzeit von der Dichte der Phosphorsäure zu bestimmen.

Die Bestimmung der Dichte wurde in einem 5 ccm Pyknometer mit eingeschliffenem Kapillarstöpsel vorgenommen.

V. Kinetische Messungen

a) Die Reaktionsordnung

Der Abbau der Cellulose in Säuren ist eine hydrolytische Spaltung der (in der Hauptsache glucosidischen) Bindung zwischen je 2 Glucoseresten, die durch die Ionen der Säure (wahrscheinlich hauptsächlich die Wasserstoffionen) katalytisch beschleunigt wird[1]). Da sich der Reaktionspartner, das Wasser, in großem Überschuß befindet, muß die Reaktion bezüglich der Cellulose nach der ersten Ordnung gehen. Diese Annahme wurde auch von Kuhn[2]) und später Ekenstam[3]) bei ihren Berechnungen vorausgesetzt.

Aus folgenden Gründen erschien es uns jedoch wünschenswert, die Reaktionsordnung nachzuprüfen. Beim Vergleich der Abbaugeschwindigkeit verschiedener Polymerisationsgrade (Abschnitt V, e.) müssen die Messungen in sehr stark verschiedener Konzentration vorgenommen werden, da die Berechnung des Polymerisationsgrades aus der Viscosität nur möglich ist, wenn

[1]) Daß es sich hierbei auch in konzentrierten Säuren um eine reine H'-Ionenkatalyse handelt, wurde besonders durch die Messungen von L. P. Hammet, J. Amer. chem. Soc. **56**, 830 (1934) wahrscheinlich gemacht.

[2]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930).

[3]) Alfaf Ekenstam, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936, A.-G. Ph. Linstedts Univ. Bokhandel.

die spezifische Viscosität sich innerhalb geringer Grenzen hält. Da die Polymerisationsgrade, die in dieser Arbeit durchgemessen wurden, über einen Bereich von 2 Größenordnungen variieren, mußten wegen Gleichung (20) die Konzentrationen ungefähr im selben Maße variiert werden. Um die Abbaugeschwindigkeit der verschiedenen Polymerisationsgrade quantitativ miteinander vergleichen zu können, mußte daher zunächst ein möglicherweise eintretender Einfluß der Konzentration mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Ein Einfluß der Cellulosekonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit erscheint auch trotz des Wasserüberschusses nicht ganz ausgeschlossen, da in letzter Zeit von verschiedenen Autoren die Ansicht vertreten wurde, daß die Cellulose in Phosphorsäure nicht völlig homogen gelöst sei, sondern dort in Form von Mizellen vorläge. Allerdings geht aus der von H. Staudinger u. G. Daumiller[1]) bewiesenen Proportionalität zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität in Phosphorsäurelösungen hervor, daß diese Auffassung nicht zutreffen kann. Würden die Cellulosemoleküle in der Phosphorsäurelösung zu großen Mizellen vereinigt sein, so wäre zu erwarten, daß in verschiedenen Konzentrationen das Gleichgewicht zwischen Mizellen und molekular gelöstem Anteil variierte, und dieses würde wahrscheinlich von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Fände sich keine Abhängigkeit der nach der ersten Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration, so wäre dieses ein Beweis mehr dafür, daß die Cellulose in Phosphorsäure molekular gelöst ist.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit wurde am Präparat III vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengefaßt. Die Cellulosekonzentration wurde so variiert, daß sich η_{sp}/c-Werte von etwa 0,05, 0,10, 0,15, 0,2 und 0,3 ergaben.

Man sieht, daß bei η_{sp} 0,3 das aus der Viscosität berechnete Molekulargewicht schon etwas höher liegt, jedoch spielt diese geringe Erhöhung bei der Berechnung der Abbaukonstanten noch keine Rolle.

---

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2512 (1937).

Tabelle 12

Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der Cellulose-Konzentration. Abbautemperatur: 20°. Untersucht an Präparat III.

Konzentration g/Liter	η_{sp} (Anfang)	Dichte	P_{Anfang}	Zeit in Minuten	% Abbau	$K \cdot 10^7$ Minuten^{-1}	$K \cdot 10^7$ Mittelwert	$K^{20°}_{1,635} \cdot 10^7$ nach Gl. (24)
0,1451	0,050	1,6547	174	1000	22	16,4	16,4	14,65
				2470	41	16,4		
0,2958	0,096	1,6445	169	1050	20	13,8	15,0	14,4
				2550	41	16,1		
0,4292	0,151	1,6466	176	1050	22	15,7	15,8	14,7
				2515	41	15,8		
0,5686	0,184	1,6517	162	990	20	16,1	16,4	14,75
				2540	41	16,7		
0,8350	0,308	1,6532	184	1000	23	16,1	16,3	14,65
				2505	43	16,4		

In Spalte 8 der Tab. 12 ist die auf die Phosphorsäuredichte 1,635 bezogene Konstante angegeben [vgl. Abschn. V, b), S. 269]. Die Konstanz dieser Werte über den gemessenen Konzentrationsbereich ist durchaus befriedigend. Man sieht, daß die Reaktion innerhalb des gemessenen Bereiches sehr genau nach der 1. Ordnung verläuft.

Man kann hieraus im Sinne der obigen Ausführungen den Schluß ziehen, daß die Cellulose in Phosphorsäure molekular und nicht mizellar gelöst ist.

Im folgenden wurde bei einem η_{sp}-Wert von ca. 0,15 gemessen. In diesem Gebiet ist η_{sp}/c noch unabhängig von der Konzentration und die Änderung von η_{sp} im Laufe des Abbaus genügend groß, um die Durchflußzeit mit der erforderlichen Genauigkeit messen zu können.

b) Einfluß der Phosphorsäurekonzentration

Wie schon aus der Tab. 12 ersichtlich, ändert sich die Abbaukonstante mit der Phosphorsäuredichte, und zwar nimmt mit steigender Phosphorsäuremolarität die Geschwindigkeit des Abbaus zu. Bevor man nun an die Bestimmung der Abbaukonstanten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht heranging,

war es wichtig, die Abbaukonstante bei verschiedenen Phosphorsäuredichten an einem Präparat durchzumessen. Dabei kann man, um nicht das Dispergierungsgebiet zu überschreiten, die Dichte nur innnerhalb gewisser Grenzen variieren. Beim Präparat III konnte die Dichte z. B. nur von 1,607—1,657 variiert werden. Die Phosphorsäuremolarität ändert sich dann von 12,7—14,0.

Tabelle 13

Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der Phosphorsäurekonzentration bei 20°.

d_{20}^{4}	$K_{20^\circ} \cdot 10^7$	$K_{20}^{1,635} \cdot 10^7$ ber. nach Gl. (24)
1,607	12,3	14,7
1,622	13,3	14,5
1,6235	13,4	14,4
1,629	13,8	14,3
1,6405	15,1	14,65
1,6445	15,5	14,65
1,646	15,1	14,2
1,647	15,7	14,65
1,6515	16,1	14,65
1,6545	16,4	14,7
1,657	17,1	15,1

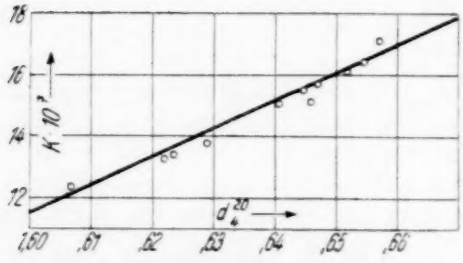


Abb. 4. Abhängigkeit der Abbaukonstante von der Phosphorsäurekonzentration

Tab. 13 und Abb. 4 geben die Meßergebnisse bei einer Abbautemperatur von 20° wieder. Die Messungen wurden am Präparat III ausgeführt.

Das Ansteigen der K-Konstante mit größerer Dichte wird, wie man sieht, mit guter Näherung durch eine Gerade wiedergegeben, auf der die Meßpunkte mit einer maximalen Streuung von $\pm 3\%$ liegen. Die Dichte $d_4^{20} = 1{,}6350$ liegt ungefähr in der Mitte des gemessenen Bereichs, auf diesen Dichtewert wurden deshalb alle folgenden Messungen bezogen. Man erreicht dies graphisch, indem man den gemessenen K-Wert parallel der Geraden bis d = 1,635 verschiebt, oder rechnerisch mit folgender empirischen Formel:

$$K_{1,635} = \frac{K_d}{1 + F(d - 1{,}635) - F^2(d - 1{,}635)^2} \quad (23)$$

Hierbei ist K_d die Abbaukonstante bei der Dichte d, $K_{1,635}$ bei der Dichte 1,635 und F ein Faktor, der die Neigung der Geraden ausdrückt, und der in unserem Fall $F = 6{,}66$ ist. Man kann Gleichung (23) noch vereinfachen, indem man statt F einen Faktor F' einsetzt und mit ihm erreicht, daß das quadratische Glied des Nenners fortfällt, das etwa 10% des zweiten Gliedes ausmacht:

$$K_{1,635} = \frac{K_d}{1 + F'(d - 1{,}635)} \quad (24)$$

Gleichung (24) stimmt nicht so gut wie Gleichung (23), jedoch ist die Übereinstimmung mit den Versuchen, wenn man $F' = 6{,}0$ setzt, immer noch sehr gut. Spalte 3 der Tab. 14 gibt die so errechneten, auf $d_4^{20} = 1{,}635$ bezogenen Werte für K wieder. die maximal um 3% um den Mittelwert $K_{1,635}^{20} = 14{,}65$ streuen.

Ferner wurde die Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der Dichte der Phosphorsäure noch bei 12°, 29° und 40° bestimmt. Hierbei ergaben sich Geraden, deren relative Neigung bei 29° und 40° mit der bei 20° gemessenen übereinstimmt. Bei 12° scheint die Gerade etwas weniger geneigt zu sein. Da jedoch bei sehr langen Abbauzeiten, wie man sie für 40% Abbau bei 12° braucht, und bei sehr kurzen Abbauzeiten (bei 40°) die Meßgenauigkeit nachläßt, wurde für alle Temperaturen die gleiche Phosphorsäure-Konzentrationsabhängigkeit eingesetzt und für jede Temperatur mit Gleichung (24)

$$K_{1,635} = \frac{K_d}{1 + 6{,}0(d - 1{,}635)}$$

auf $d_4^{20} = 1{,}635$ bezogen.

Es wäre von großem Interesse, aus der in der beschriebenen Weise ermittelten Abbaukonstanten die Hydrolysenkonstante K_s nach Gleichung (19) zu berechnen. Das wäre besonders deshalb wichtig, weil man dann diese Werte mit den Hydrolysenkonstanten anderer durch Wasserstoffionen katalysierter Reaktionen vergleichen könnte. Diesem Vorhaben treten jedoch in Lösungen konzentrierter Säuren große Schwierigkeiten entgegen, weil es von vornherein nicht feststeht, auf welchem Wege hierbei a_{H^+} zu ermitteln ist. Bekanntlich stimmen die auf verschiedenen Wegen ermittelten Wasserstoffionenaktivitäten

(Leitfähigkeit, Wasserstoffelektrode, Indicatormethode, Inversionsgeschwindigkeit) in Lösungen konz. Säuren untereinander nicht überein. Nach Beobachtungen von Hammet und Paul[1]) ist jedoch bei hydrolytischen Reaktionen die katalytische Wirkung der H-Ionen proportional ihrer nach der Indicatormethode ermittelten Aktivität H_0. Vergleicht man allerdings die in 1n-HCl ermittelte Hydrolysenkonstante der Cellobiose mit der auf Grund der Hammetschen Aktivitätswerte ausgerechneten Hydrolysenkonstante in 50% Schwefelsäure, so findet man keine gute Übereinstimmung, wie Tab. 14 zeigt.

Tabelle 14

Vergleich der Hydrolysenkonstante der Cellobiose in verdünnter Salzsäure und konz. Schwefelsäure

	HCl (1n)		H_2SO_4 (50%)	
	18°	30°	18°	30°
K (sec^{-1})	$6{,}8 \cdot 10^{-9}$	$5{,}5 \cdot 10^{-8}$	$1{,}78 \cdot 10^{-6}$	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$
a_{H^+}	0,91	0,91	—	—
H_0	—	—	881	881
K_s	$7{,}5 \cdot 10^{-9}$	$6{,}1 \cdot 10^{-8}$	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$

In der Tab. 14 sind die Hydrolysenkonstanten in Salzsäure einer Arbeit von Moelwyn-Hughes[2]) entnommen (die Werte sind auf 18° und 30° umgerechnet). Die Abbaukonstanten in H_2SO_4 sind von Freudenberg gemessen[3]). Die Wasserstoffaktivitäten H_0 sind von Hammet und Deyrup[4]) nach der Indikatormethode bestimmt. Die Werte der 2. und 4. bzw. der 3. und 5. Sp. unterscheiden sich, wie man sieht noch um Faktoren der Größe 4—5.

Um hier Klarheit zu gewinnen, ist geplant, die Wasserstoffaktivitäten in den von uns benutzten Phosphorsäurelösungen nach verschiedenen Methoden zu ermitteln, um den wahren Wert der Hydrolysenkonstante wenigstens abschätzen zu können. Durch die Einberufung des einen von uns (L.) ist die Ausführung dieses Planes vorläufig verhindert worden.

[1]) L. P. Hammet und M. A. Paul, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 830 (1934).
[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Farad. Soc. **25**, 503 (1929).
[3]) K. Freudenberg, ebendort **32**, 74 (1936).
[4]) L. P. Hammet und A. J. Deyrup, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2721 (1932).

c) Einfluß der Zeit auf die Abbaukonstante

Betrachtet man die Spalte 4 der Tab. 1, die die Reihe abgebauter und umgefällter Cellulosen wiedergibt (S. 251), so bemerkt man, daß mit fortschreitender Hydrolyse die Abbaukonstante scheinbar kleiner wird; K für 20° sinkt von etwa 17 auf $10 \cdot 10^{-7}$. — Als Anfangspolymerisationsgrad ist hier 1400 zur Berechnung von K eingesetzt, da sich bei direkter Umfällung aus Phosphorsäure dieser Wert ergab, (siehe hierzu auch S. 279). — Kurve II in Abb. 2 gibt den berechneten Zeitverlauf des hydrolytischen Abbaus mit der Abbaukonstante $17 \cdot 10^{-7}$ wieder.

In dieser Beobachtung des Absinkens der Abbaukonstanten im Verlauf der Hydrolyse haben wir in etwas deutlicherer Form dieselbe Erscheinung vor uns, die bei den kinetischen Messungen Ekenstams auftritt und die in der Einleitung (S. 243) diskutiert wurde. Wie dort läßt sich dieser Effekt damit erklären, daß die Polymolekularität einer relativ einheitlichen Cellulose durch hydrolytischen Abbau größer wird, wenn man mit W. Kuhn einen rein statistischen Abbau der Glucosebindungen annimmt[1]) und daher die viscosimetrischen Messungen nicht den richtigen Wert des mittleren Molekulargewichtes liefern.

Es galt nun zu untersuchen, ob diese Erscheinung sich schon bei einem Abbau um 20 und 40 % bemerkbar macht. Einige zu deren Zweck angestellte Messungen sind in Tab. 15 zusammengestellt. Sie gibt 3 von mehreren Messungen wieder, die zur Bestimmung der Abbaukonstante in Abhängigkeit von Phosphorsäurekonzentration und von der Temperatur am Präparat III unternommen wurden. Spalte 5 gibt die Abbaukonstante jeweils bei etwa 20 und 40 % Abbau wieder; bei 12° als Abbautemperatur wurde nur etwa um 15 bzw. 25 % abgebaut. Es zeigt sich, daß ein Gang der Konstante nicht festzustellen ist. Die vorhandenen Schwankungen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, wenn man bedenkt, daß ein Fehler von $\pm 0{,}1$ sec beim Abstoppen der Durchflußzeit schon ± 5 % der Konstanten bedeuten. Hieraus ergibt sich, daß man bis

[1]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930).

Tabelle 15

Temperaturabhängigkeit der Hydrolysenkonstante. Messungen in drei verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen (Präparat III)

T °C	Dichte	Abbauzeit in Min.	Polym.-grad	$K \cdot 10^7$ min^{-1}	$\bar{K} \cdot 10^7$	$K_{1,635} \cdot 10^7$ nach Gl. (24)
12	1,607	0	176			
		2620	155	3,29		
		5311	135	3,29	3,29	3,95
20	1,607	0	175			
		1180	138	12,7		
	1,606	0	170			
		1110	139	12,0		
		2540	110	12,6	12,3	14,7
29	1,607	0	166			
		272	132	56,8		
		501	108	64,7	61,0	73,3
40	1,607	0	167			
		66	117	389		
		139	87	393	391	460
12	1,629	0	180			
		2530	156	3,45		
		5405	135	3,39	3,42	3,55
20	1,629	0	179			
		1005	144	13,8		
		2570	110	13,7	13,8	14,3
29	1,629	0	164			
		262	130	62,0		
		503	106	66,2	64,1	66,5
40	1,629	0	164			
		60	117	406		
		121	91	401	404	419
40	1,629	0	163			
		60	116	413		
		120	90	411	409	424
12	1,640	0	173			
		2600	150	3,46		
		5530	129	3,55	3,51	3,41
20	1,640	0	176			
		984	139	15,2		
		2555	105	15,1	15,1	14,65
29	1,640	0	175			
		255	136	64,4		
		495	109	69,6	67,0	65,1
40	1,640	0	176			
		123	92	424		
		250	58	457	440	427

zu 40 % Abbau eine innerhalb der Meßgenauigkeit gleichbleibende Konstante bestimmen kann.

d) Die Temperaturabhängigkeit der Abbaukonstante

Durch Messung des Abbaus bei verschiedenen Temperaturen wurde nachgeprüft, ob die Temperaturabhängigkeit der Abbaukonstante der Arrheniusschen Gleichung

$$K = A \cdot e^{-q/RT} \tag{25}$$

gehorcht. Eine solche Untersuchung ist besonders deshalb von Interesse, weil nach Messungen von Skrabal[1]) sowie Moelwyn-Hughes[2]) häufig bei hydrolytischen Reaktionen Gleichung (25) nicht zutrifft.

Zur Nachprüfung der Arrhenius-Gleichung wurden in Abb. 5 die Logarithmen der auf die Dichte 1,635 bezogenen

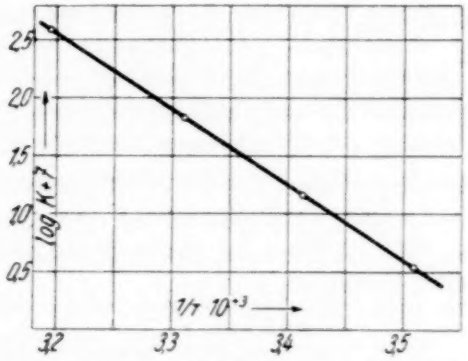


Abb. 5. Abhängigkeit der Abbaukonstante von der Temperatur

Abbaukonstanten (vgl. Tab. 16) gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Man sieht, daß für den hydrolytischen Abbau der Cellulose, die Arrheniussche Gleichung sehr gut zutrifft. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich $q = 29600$ Cal und $A = 3 \cdot 10^{14}$ sec^{-1} bzw. $1{,}8 \cdot 10^{16}$ min^{-1}. Der Wert für q stimmt sehr gut mit dem von Freudenberg[3]) für den Abbau in Schwefelsäure erhaltenen (29800) überein.

---

[1]) A. Skrabal und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **119**, 305 (1926); **122**, 362 (1926).

[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. Abt. B **26**, 281 (1934).

[3]) K. Freudenberg, Trans. Faraday Soc. **32**, 74 (1936).

Tabelle 16

Mittelwerte der Hydrolysenkonstanten und Aktionskonstante nach (25); $q = 29600$ Cal. Präparat III ($\bar{P} = 175$)

Temperatur °C	$K_{1,685}$, mit Angabe des durchschnittlichen Fehlers aus 8 Messungen	$A \cdot 10^{-16}$ min^{-1}
12	3,55 ± 0,33	1,82
20	14,5 ± 0,5	1,78
29	66,3 ± 4,7	1,79
40	396 ± 30	1,88

Den für q erhaltenen Wert kann man nicht ohne weiteres gleich der Aktivierungswärme der Reaktion setzen, da bei der Veränderung der Temperatur die Reaktion des Mediums nicht konstant bleibt. Da als Katalysator der Hydrolyse hauptsächlich die Wasserstoffionen wirksam sind, erleidet die Reaktion bei Erhöhung der Temperatur außer der direkten Beschleunigung noch eine indirekte durch die Erhöhung der Dissoziation der Phosphorsäure. Der wahre Wert für die Aktivierungsenergie dürfte daher einige K-cal unter den oben angegebenen liegen. Im Zusammenhang damit ist auch die gefundene Aktionskonstante A wahrscheinlich um etwa eine Größenordnung zu hoch. Die gute formale Gültigkeit von Gleichung (25) erlaubt es aber, den Abbau durch zwei statt eine Konstante zu charakterisieren, was eine schärfere Erfassung der Unterschiede bei Vergleichsbestimmungen erlaubt[1]).

Für eine genaue Berechnung der Aktivierungsenergie wäre es ferner nötig, die Zahl der inneren Freiheitsgrade F der zu hydrolysierenden Moleküle zu kennen. Es ist dann an Stelle des Ausdruckes $e^{-q/RT}$ in der Arrheniusschen Gleichung

$$e^{-q/RT}\left(\frac{q}{RT}\right)^F \frac{1}{F!}$$

zu setzen. Da jedoch die Zahl der Freiheitsgrade, die für die Reaktion maßgebend sind, nicht bekannt ist, läßt sich dieser Ausdruck nicht realisieren. Moelwyn-Hughes[2]) berechnet auf Grund bestimmter Annahmen, die jedoch nicht frei von Willkür sind, für die Spaltung von Disacchariden $F \approx 45$. Danach käme für die wahre Aktivierungswärme ein etwa doppelt so hoher Wert heraus, als bei Anwendung der einfachen Arrheniusgleichung.

e) Abhängigkeit der Hydrolysenkonstante vom Polymerisationsgrad

Nachdem an einem bestimmten Cellulosepräparat (III) die Abhängigkeit des Abbaues von den wichtigsten äußeren Be-

[1]) Vgl. W. Hückel, Ber. dtsch. chem. Ges. Abt. A **67**, 129 (1934).
[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Faraday Soc. **25**, 503 (1929).

dingungen geklärt war, wurde untersucht, in welcher Weise die Abbaukonstante von der Länge der Kettenmoleküle abhängig ist. Es sollte hierdurch festgestellt werden, ob sich in der Kette des Cellulosemoleküls andere als glukosidische Bedingungen, die rascher spalten, befinden. Ferner war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß glucosidische Bindungen, die in längere Ketten eingebaut sind, aus sterischen Gründen mit einer anderen Geschwindigkeit spalten, als solche, die in kürzeren Molekülen sitzen [1]).

Zur Untersuchung gelangten die Präparate I—VII aus Tab. 10. Ferner wurden Bestimmungen an der Ausgangsbaumwolle gemacht, die nach dem oben angegebenen Verfahren (S. 249) gereinigt wurde und deren Polymerisationsgrad auf Grund der Messungen in Schweizers Reagens etwa 2500 ist. Da es bei diesem Präparat sehr lange dauert (etwa 2 Tage), bis es in Phosphorsäure vollständig gelöst ist, war es nicht zu vermeiden, daß hierbei ein Abbau auf ungefähr die Hälfte der ursprünglichen Kettenlänge eintrat. Es ergeben sich am Anfang der Messung Polymerisationsgrade von 1530 und von 1010 (vgl. Anhang). Da dieses Präparat nicht fraktioniert ist, ist es möglicherweise uneinheitlicher als die anderen untersuchten Präparate. Hierdurch ist es wahrscheinlich zu erklären, daß seine Abbaukonstante um etwa 10% niedriger ist als die der anderen Produkte. Tab. 17 faßt sämtliche Messungen zusammen.

Tabelle 17

Abhängigkeit der Abbaukonstante sowie der Arrheniusschen Konstanten vom Polymerisationsgrad

Polymerisationsgrad	$K_{1,635} \cdot 10^7$ min^{-1}				q kcal	$A \cdot 10^{-16}$ min^{-1}
	12°	20°	29°	40°		
1530	3,12	12,8	60,8	—	29,6	1,62
1010	2,90	12,9	64,8	—	29,6	1,62
482	3,49	14,4	65,2	381	29,6	1,82
383	3,55	14,5	66,3	396	29,6	1,82
174	3,56	14,5	66,1	380	29,6	1,83
131	—	—	66,6	386	29,6	1,85
60	—	20,4	83,7	495	29,6	2,16
32	—	—	99,9	656	29,6	2,93
19,5	—	—	255,0	893	28,9	1,81

[1]) C. E. H. Bawn, Trans. Far. Soc. 32, 176 (1936).

Die Abbaugeschwindigkeiten wurden im allgemeinen bei vier Temperaturen gemessen. Bei den Präparaten mit den Polymerisationsgraden 1530 und 1010 wurde die Konstante bei 40° nicht bestimmt, da hier der Abbau zu rasch geht, um ihn noch genau messen zu können. Bei den niedermolekularen Produkten wurde der Abbau bei den niederen Temperaturen nicht mehr gemessen, da er hierbei zu langsam verläuft.

Die Abbaukonstanten, die alle Mittelwerte aus mehreren Messungen sind, zeigen eine annähernde Konstanz im Bereich der Polymerisationsgrade 131—1530. Die etwas tieferen Werte bei den Polymerisationsgraden 1010 und 1530 liegen, wie gesagt, wahrscheinlich an ihrer etwas höheren Uneinheitlichkeit. Einen besonders guten Vergleich erlauben die Aktionskonstanten in der letzten Spalte der Tab. 17, die man als über vier Temperaturen gemittelte Geschwindigkeitskonstanten auffassen kann. (In jedem dieser A-Werte sind etwa 10—20 Einzelmessungen verarbeitet.)

Da in einem großen Bereich der höheren Polymerisationsgrade kein Abfall der Abbaukonstanten mit fallendem Polymerisationsgrad eintritt, kann man mit großer Sicherheit den Schluß ziehen, daß keine rascher spaltenden Bindungen in der Cellulosekette enthalten sind. Es ist von Interesse, festzustellen, welche Art von Bindungen auf Grund der vorliegenden Versuche jetzt als ausgeschlossen gelten können. Zu diesem Zweck sind die Hydrolysenkonstanten einer Anzahl von Bindungstypen, die den Arbeiten von Moelwyn-Hughes[1]) und Skrabal[2]) entnommen sind, in Tab. 18 zusammengestellt worden. Wegen der fehlenden $H^{\cdot}$-Aktivitätswerte in Phosphorsäure können wir die Hydrolysenkonstanten aus unseren Versuchen leider nicht ausrechnen. Man ist jedoch zu der Annahme berechtigt, daß sich die K-Konstanten für die verschiedenen Körperklassen in Phosphorsäure näherungsweise wie die in der Tab. 18 angegebenen K_s-Konstanten verhalten. In der 3. Spalte der Tab. 18 stehen die entsprechenden Konstanten für OH-Ionen.

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Farad. Soc. **25**, 513 (1929); die K_s-Werte sind aus den Messungen bei 60° für 25° C und min^{-1} umgerechnet.

[2]) A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33**, 340 (1927); A. Skrabal u. R. Skrabal, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 449 (1938).

Tabelle 18

Hydrolysenkonstanten für einige Bindungstypen bei 25° C

Art der Bindung	K_s (Größenordnung)	K_b (Größenordnung
Glucosidische Bindungen	10^{-6}	—
Ätherbindungen . . .	10^{-10}	—
Acetalbindungen . . .	10^{-3} bis 10^{-2}	—
Esterbindungen	10^{-3}	10

Eine Einzeldiskussion von Tab. 18 ergibt folgendes:

Es ist auf Grund unserer Versuche nicht möglich, die verschiedenen Arten glucosidischer Bindungen zu unterscheiden, falls bei Überwiegen des einen Bindungstyps (β-glucosidische Bindung) eine andere Bindung in geringer Menge zugegen ist, da die Konstanten zu dicht beieinander liegen.[1]) Auch bei einer Steigerung der Genauigkeit der hier angewandten Methode wird es kaum möglich sein, etwa eine Trennung der α- und der β-glucosidischen Bindungen zu erzielen, wenn nicht ein sehr wesentlicher Prozentsatz der andersartigen Bindung vorhanden ist. Das ist jedoch bereits durch die Messungen von Freudenberg und Mitarbeitern ausgeschlossen.

Ätherbindungen, die ungefähr 10^4-mal langsamer spalten, können durch die hier angewandte Methode grundsätzlich nicht nachgewiesen werden, da sie zu keiner Erhöhung der Abbaukonstante bei den höheren Polymerisationsgraden führen. Da ihre Hydrolysenkonstante sehr viel kleiner ist als die der glucosidischen Bindungen müßte allerdings ein größerer Teil von ihnen bei einem Abbau, der bis zu einem Gemisch von Cellobiose und Glucose durchgeführt wird, erhalten bleiben, so daß die entsprechenden Abbauprodukte im Reaktionsgemisch auffindbar sein sollten.

Auszuschließen ist auf Grund unserer Versuche, daß im Molekül Acetal oder Esterbindungen vorliegen, da deren Konstanten um 3—4 Größenordnungen über denen der glucosidischen Bindungen liegen. Insbesondere müßte es dann unmöglich sein,

[1]) Nach Freudenberg (a. a. O.) sind die Abbaukonstanten der Cellobiose und Maltose in 50%iger Schwefelsäure (bei 18°C) 1,07 bzw. $1{,}43 \cdot 10^{-4}$ min^{-1}. Nach Messungen von Moelwyn-Hughes (a. a. O.) bei 60° unterscheiden sich die Konstanten etwas stärker, jedoch nicht größenordnungsmäßig.

Cellulose in der stark alkalischen Schweizerlösung ohne Abbau zu lösen. Wie im Abschnitt IIIa gezeigt wurde, kann man aber bei Sauerstoffausschluß ohne weiteres die Ausgangscellulose vom Polymerisationsgrad 3000 unabgebaut in Lösung bringen und längere Zeit in diesem Zustand erhalten. Die Auffassung von Ekenstam, daß in der nativen Cellulosekette Esterbindungen oder andere leichter spaltbare „native" Bindungen vorhanden sind, kann durch die hier vorgelegten Messungen als widerlegt angesehen werden. Ein wesentlicher weiterer Beweis für die Gleichartigkeit aller Bindungen ist die Unabhängigkeit der Aktivierungswärme vom Polymerisationsgrad.

Es wurde von verschiedenen Autoren die Auffassung vertreten, daß die Celluloseketten in der Mitte besonders leicht gespalten werden. Das müßte sich darin äußern, daß die Abbaukonstante in langen Ketten größer ist als in kurzen. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, daß dieses nicht der Fall ist. Eher scheint es, daß ein Bereich am Ende der Kette rascher spaltet als die mittleren Bezirke. Eine weitere Konsequenz der „Mittenspaltung" wäre die, daß bei ihr relativ einheitliche Produkte entstehen. Insbesondere die von W. Kuhn[1]) berechnete sehr uneinheitliche Verteilung würde dann nicht auftreten, da sie auf der Voraussetzung beruht, daß alle Bindungen im Cellulosemolekül gleich schnell spalten. Aus den Fraktionierversuchen des Abschnittes III d geht jedoch hervor, daß die abgebauten Cellulosen sehr uneinheitlich sind. Über genauere Fraktionierversuche wird demnächst berichtet.

Eine Betrachtung der Tab. 17 zeigt, daß die Abbaukonstanten im Bereich der Polymerisationsgrade 100 bis 20 stark zunehmen. Eine solche Zunahme ist zu erwarten, da, wie schon Freudenberg in den erwähnten Arbeiten zeigte, die β-glucosidische Bindung der Cellobiose rascher spaltet als die entsprechenden Bindungen im Innern der Cellulosekette. Eine genauere Rechnung zeigt jedoch, daß die Zunahme wesentlich stärker ist als auf Grund einer rascher spaltendenden Endgruppe zu erwarten wäre. Über diesen Effekt wird demnächst ausführlicheres mitgeteilt werden.

---

[1]) A. a. O. S. 240.

VI. Umfällungs- und Abbauversuche an verschiedenen Präparaten

Nachfolgend wird über einige Messungen berichtet, die als Vorversuche zu den vorangehend mitgeteilten Untersuchungen dienten. Durch sie sollten folgende Fragen geklärt werden:

1. Welche Versuchsbedingungen müssen angewandt werden, um Baumwollcellulosen unter möglichst geringem Abbau aus Phosphorsäure umzufällen?

2. Wie weit sind die an unserm Baumwollpräparat erhaltenen Resultate auch für andere Cellulosepräparate gültig?

3. Hat die polymeranaloge Umsetzung (Acetylierung und Verseifung) Einfluß auf die experimentell bestimmte Abbaukonstante?

Einige Versuche, die zur Beantwortung der ersten Frage dienten sind in Tab. 19 zusammengestellt.

Bei dem Versuch, Cellulose mit Phosphorsäure umzufällen, beobachteten wir jedesmal einen ziemlich starken Abbau, der sich auch bei sorgfältigem und schnellem Arbeiten nicht vermeiden ließ. In der zweiten Spalte der Tabelle sind die Polymerisationsgrade der Ausgangsprodukte, gemessen in Schweizerreagens angegeben. Wurden die Produkte in Phosphorsäure aufgelöst, dann wieder ausgefällt und der Polymerisationsgrad wieder in Schweizerlösung gemessen, so ergaben sich die Polymerisationsgrade in Spalte 3, es war also ein beträchtlicher Abbau eingetreten.

Tabelle 19

Umfällversuche an einigen Präparaten

Substanz	Polym.-Grad in Schweizerlösung	Aus Phosphorsäurelösung umgefällt Polymerisationsgrad gemessen in		
		Schweizerlösung	Phosphorsäure	berechnet nach Gl. (26)
Baumwollinters 1	760	555	500	753
„ 2	1535	730	640	1440
Baumwolle	3000	1400	1050	2700

Nun ist ein gewisser Abbau von vornherein beim Umfällen zu erwarten, da ja während der Behandlung mit Phosphorsäure die Hydrolyse bereits wirksam ist. Dieser Abbau ist

aus der Auflösungszeit t und der Abbaukonstante bei 0° ($3{,}0 \cdot 10^{-8}$) zu berechnen. Es müßte nämlich wegen Gl. (10) für den nach der Auflösung vorliegenden Polymerisationsgrad P_t die Beziehung

$$P_t = \frac{P_0}{1 + P_0 K t} \tag{26}$$

gelten, wobei P_0 der vor der Auflösung vorhandene Polymerisationsgrad (gemessen in Schweizerlösung) ist. Diese Werte sind in der 5. Spalte der Tab. 19 eingetragen. Es zeigt sich, daß diese durchaus nicht mit den gemessenen Polymerisationsgraden übereinstimmen.

Wir zogen hieraus zunächst den Schluß, daß in der nativen Cellulose leichter spaltbare Bindungen vorhanden sind, die bei der Auflösung in Phosphorsäure bereits gespalten werden, eine Auffassung, die auch von Ekenstam[1]) vertreten wird. Die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse geben jedoch eine einwandfreie Widerlegung dieser Annahme, denn jedesmal, wenn wir Cellulose in Phosphorsäure homogen aufgelöst hatten, fanden wir bis zu Polymerisationsgraden von 1500 hinauf eine normale, vom Polymerisationsgrad völlig unabhängige Konstante (vgl. Tab. 17). Man könnte ferner annehmen, daß in die Cellulosemoleküle der untersuchten (zum Teil gebleichten) Linterspräparate durch Oxydation empfindliche Stellen hineingebracht seien, die bei der Auflösung bereits aufgespalten würden[2]). Nun zeigte sich aber, daß sämtliche Linterspräparate, wenn sie erst einmal in Phosphorsäure gelöst waren, innerhalb der Fehlergrenzen die normale Abbaukonstante besaßen, wie eine Anzahl derartiger Messungen zeigt, die in Tab. 20 zusammengestellt sind.[3]) Es mußte sich

[1]) A. af Ekenstam, a. a. O.

[2]) Estergruppen (vgl. Staudinger u. Sohn, a. a. O.) konnten diese allerdings nicht sein, da solche beim Auflösen in Schweizerlösung gespalten werden, also bereits bei der Bestimmung von P_0 nicht mehr vorhanden sind.

[3]) Diese Versuche sind als Vorversuche zu betrachten und daher nicht so genau wie die in den vorigen Abschnitten mitgeteilten Hauptversuche. Der Mittelwert aus den Abbaukonstanten (Spalte 6) ist $15{,}9 \cdot 10^{-7}$; er liegt etwas höher als der der Messungen des vorigen Abschnittes ($14{,}5 \cdot 10^{-7}$). Diese Differenz erklärt sich dadurch, daß der Thermostat etwas anders eingestellt war.

also um einen Prozeß handeln, der nicht durch irgendwelche spezielle Gruppen im Molekül hervorgerufen wird, sondern der sich an den normalen Bindungen abspielt.

Tabelle 20

Abbauversuche mit Baumwollinters[1])

Versuch	Polym.Grad nativ in Schweizerlösung	Behandlung	Polym.Grad der umgef. Cellulose in Schweizerlösung	Polym.Grad in Phosphorsäure am Anfang der Messung	$K^{20}_{1,635} \cdot 10^7$
1	760	aus Phosphorsäure umgefällt	560	484	16,0
2	760	dasselbe, acetyliert und in 0,5 methyl. NaOH verseift	555	494	16,5
3	1300	aus Schweizerlösung umgefällt	1200	517	16,4
4	1300	aus Phosphorsäure umgefällt	820	446	16,8
5	1535	aus Schweizerlösung umgefällt	1230	523	15,6
6	1535	aus Phosphorsäure umgefällt	700	591	16,3
7	1535	dasselbe, acetyliert u. verseift	730	610	15,8
8	1535	in Phosphorsäure abgebaut und ausgefällt	295	295	14,7
9	1535	dasselbe, acetyliert u. verseift	295	288	16,5
10	1535	hieraus Acetatfraktion verseift	280	283	16,1

Man muß demnach annehmen, daß beim Auflösen (und möglicherweise Ausfällen) der Cellulose ein stärkerer Angriff auf die glucosidischen Bindungen erfolgt. Dieses wäre in der Tat leicht zu verstehen. Die Auflösung der Cellulose (besonders die Bildung der Ekenstamschen Anlagerungsverbindung) ist eine stark exotherme Reaktion. Bei dieser wird daher in unmittelbarer Umgebung der Cellulosemoleküle eine größere Wärmemenge frei, die zur Abführung eine gewisse Zeit erfordert. In diesem Zeitintervall kann vorübergehend ein stärkerer Abbau vor sich gehen. Die hierdurch hervorgerufene Verkleinerung des Polymerisationsgrades ist natürlich um so größer, je höher der Polymerisationsgrad ist. Bei $\bar{P} < 500$ macht sich der zusätzliche Abbau kaum mehr bemerkbar. Rechnet man

[1]) Für die freundliche Überlassung der Linterspräparate danken wir der Firma Peter Tenning A.-G. (Glückstadt).

aus dem Abbau die Zahl der gespaltenen Bindungen aus, so ergibt sich, daß bei einer Auflösung etwa jede 2000. Bindung gespalten wird, unabhängig vom Polymerisationsgrad.

Auf diesen Effekt ist es auch zurückzuführen, daß die in Phosphorsäure gemessenen Polymerisationsgrade sehr oft tiefer liegen als die in Schweizerlösung gemessenen, wie ein Vergleich der 3. und 4. Spalte von Tab. 20 zeigt.

Die Tabelle gibt gleichzeitig Antwort auf die Frage, ob die Abbaukonstante von der Art des benutzten Präparates abhängt. In der Tabelle ist nur ein Teil der von uns gemachten Messungen angeführt. Versuche an einer Anzahl verschiedener Baumwoll- und Baumwollinterpräparate ergaben in allen Fällen die gleiche Abbaukonstante in Phosphorsäure. Darüber, ob in Cellulosen anderer Herkunft (etwa Zellstoffen aus Holz) noch andere als β-glucosidische Bindungen vorhanden sind, kann auf Grund unserer Messungen selbstverständlich nichts ausgesagt werden.

Die dritte oben erwähnte Frage, ob die polymeranaloge Umsetzung etwa die Bindungen im Cellulosemolekül verändert, so daß nicht mehr die ursprüngliche Konstante gefunden wird, kann auch auf Grund der Versuche in Tab. 20 beantwortet werden. Ein Vergleich der Versuche 1 und 2; 6 und 7; 8, 9 und 10 zeigt, daß die Acetylierung und nachfolgende Verseifung keine Veränderung der Abbaukonstanten hervorruft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir vielmals für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie gebührt unser verbindlichster Dank für gewährte Beihilfe.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Zur Gültigkeit des Viscositätsgesetzes Untersuchungen an Poly-ω-Oxyundecansäuren

262. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **H. Staudinger** und **O. Nuss**[2])

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1940)

Das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle wurde an Polyestern nachgeprüft. Die von Kraemer und van Natta an polymerhomologen Polyoxydecansäuren ausgeführten Untersuchungen bestätigen dieses Gesetz für Fadenmoleküle bis zu einer Kettengliederzahl von 1600. Die Ansicht der Autoren, daß für die höhermolekularen Produkte das Viscositätsgesetz nicht gilt, ist auf eine irrtümliche Deutung ihrer Versuche zurückzuführen.

Bei Polyoxyundecansäuren wurde die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bis zu einer Kettengliederzahl von 330 nachgewiesen, ebenso durch Endgruppenbestimmung der unverzweigte Bau der Fadenmoleküle. Bei Superpolyestern ändern sich die Molekulargewichte nicht proportional den Viscositätszahlen, sondern wachsen stärker an. Diese Superpolyester bestehen auf Grund der Endgruppenbestimmungen nicht aus unverzweigten Fadenmolekülen, sondern aus komplizierter gebauten, verzweigten Makromolekülen. Dieses Ergebnis ist zur Deutung des anormalen Verhaltens von synthetischen Hochpolymeren von Bedeutung.

Inhaltsangabe

Seite

I. Einleitung 284

II. Viscositätsuntersuchungen an Polyoxydecansäuren von Kraemer und van Natta 288

III. Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren Oxyundecansäure 294

[1]) 261. Mitteilung vorstehend.

[2]) Diss. O. Nuss, Freiburg i. Br. 1939, D 25.

Seite

IV. Polyester der Oxyundecansäure mit unverzweigten Fadenmolekülen 298
A. Säuren. — B. Unfraktionierte Methylester der Polyoxyundecansäuren. — C. Fraktionierte Methylester der Polyoxyundecansäuren. — D. Acetylderivate der fraktionierten Methylester.
V. Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Kettenmolekülen . . 317
A. Säuren und deren Methylester. — B. Acetylderivate der methylierten verzweigten Polyester.
VI. Schlußwort 324

I. Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe hängen von der Größe und vor allem von der Gestalt der Makromoleküle ab. Man weiß durch die bisherigen Untersuchungen, daß die eine Gruppe, die sphäromakromolekularen, sich in ihrem Verhalten im festen Zustand und in Lösung sehr weitgehend von der zweiten Gruppe, den linearmakromolekularen, unterscheiden. Zu letzteren gehören die Cellulose, der Kautschuk und ebenso die meisten Kunststoffe, die durch Polymerisation von Vinylderivaten hergestellt werden. Bei diesen linearmakromolekularen Stoffen lassen sich zwei Untergruppen unterscheiden. Bei der einen Untergruppe, zu denen die Cellulose und die Mannane gehören, gilt das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, das in allgemeiner Form folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\eta_{sp}/c = K_{\ddot{a}qu} . n. \tag{1}$$

Dabei ist η_{sp} die spezifische Viscosität, c die Konzentration in Gramm pro Liter, n die Kettengliederzahl und $K_{\ddot{a}qu}$ eine experimentell zu bestimmende Konstante. Die im Gebiet der Sollösungen konstante Größe[1]) η_{sp}/c wird im folgenden kurz als „Viscositätszahl" für Fadenmoleküle bezeichnet[2]). Bei der zweiten Gruppe der linearmakromolekularen Stoffe, dem Kautschuk[3])

[1]) Die Viscositätszahl muß im Gebiet der Sollösung bestimmt werden; da vor allem bei eukolloiden Produkten die η_{sp}/c-Werte auch in diesem Gebiet nicht völlig konstant sind, so benutzt man als Viscositätszahl den Wert $\lim \eta_{sp}/c_{c \to 0}$.

[2]) H. Staudinger, Papierfabrikant 18, 285 (1940).

[3]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 19 (1940).

und den Polyvinylderivaten[1]), gilt das Viscositätsgesetz nicht. Berechnet man mittels der bei niedermolekularen Stoffen gefundenen $K_{äqu}$-Konstante, die für Benzol den Wert $0{,}93.10^{-4}$ besitzt, die Kettengliederzahl und daraus das Molekulargewicht, so erhält man weit geringere Werte als durch direkte osmotische Bestimmung derselben.

Es ist in früheren Arbeiten die Frage aufgeworfen worden, ob diese Abweichungen darauf beruhen, daß die Fadenmoleküle dieser zweiten Gruppe von Verbindungen in Lösung nicht die gleiche langgestreckte Gestalt besitzen wie die der Cellulose, der Cellulosederivate, der Mannane und wie die relativ kurzen Fadenmoleküle niedermolekularer Verbindungen oder ob sie durch Verzweigungen der langgestreckten Moleküle verursacht werden. Die genauere Kenntnis des Baues dieser Makromoleküle hat für Wissenschaft und Technik grundlegende Bedeutung; denn eine endgültige Klärung z. B. der Ursachen der Elastizität des Kautschuks kann erst erwartet werden, wenn die Gestalt seiner Makromoleküle bekannt ist. Es ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Verzweigungen der Makromoleküle die elastischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe begünstigen.

Eine endgültige Lösung dieser Frage läßt sich dadurch erreichen, daß man durch chemische Methoden die Endgruppen dieser langgestreckten Fadenmoleküle bestimmt. Liegen unverzweigte Fadenmoleküle vor, so muß das auf chemischem Wege durch Endgruppenbestimmung ermittelte Molekulargewicht mit dem durch osmotische Messungen erhaltenen übereinstimmen. Könnte man bei Polyvinylderivaten das Vorliegen von Fadenmolekülen nach dieser Methode beweisen, so wäre damit der Nachweis erbracht, daß das Viscositätsgesetz für eine bestimmte Gruppe von Fadenmolekülen nicht zutrifft. Ergibt dagegen die Endgruppenbestimmung ein kleineres Molekulargewicht als die osmotische Methode, dann ist eine Verzweigung dieser Moleküle sicher bewiesen, allerdings ist damit noch kein direkter Beweis für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes erbracht. Dieser wird

[1]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

nur dadurch geliefert, daß sich bei Verbindungen mit sehr langen unverzweigten Fadenmolekülen, bei denen also das durch Endgruppenbestimmung ermittelte Molekulargewicht mit dem osmotischen übereinstimmt, auch aus Viscositätsmessungen mittels der bei niedermolekularen Verbindungen experimentell erhaltenen $K_{\text{äqu}}$ - Konstante das gleiche Molekulargewicht errechnet.

Andere Methoden außer der oben geschilderten zur genauen Bestimmung der Gestalt der Moleküle liegen bis heute nicht vor. Durch Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung läßt sich zwar feststellen, ob in der Lösung langgestreckte oder kugelförmige Makromoleküle vorliegen[1]). Ebenso kann man durch Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge erkennen[2]), ob die gelösten Partikel kugelförmige oder langgestreckte Gestalt besitzen. Diese Untersuchungen lassen sich aber bis heute noch nicht derart auswerten, daß danach die Frage nach der Verzweigung langgestreckter Makromoleküle entschieden werden kann.

Wir haben darum in der folgenden Arbeit die viscosimetrische Methode benutzt, um die Gestalt der Fadenmoleküle in Lösung zu bestimmen. Dabei gingen wir von folgendem Gedankengang aus. Für kettenanaloge Verbindungen von gleichem spezifischen Gewicht und gleicher Bauart geht die Gleichung (1) in folgende über[3]):

$$\eta_{sp}/c = K_L. \tag{1a}$$

Diese Formel ist also gleich der für sphäromolekulare Stoffe mit dem einzigen Unterschied, daß die Konstante K_L sich mit wachsender Kettengliederzahl und zwar proportional derselben ändert; mit anderen Worten: Die Viscositätszahlen von ketten-

---

[1]) R. Signer, Z. physik. Chem. Abt. A. **150**, 257 (1930); derselbe u. G. Boehm, Helv. chim. Acta **14**, 1370 (1930); derselbe u. H. Groß, Liebigs Ann. Chem. **499**, 158 (1932).

[2]) Vgl. die Darstellung von The Svedberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 12 (1914); Kolloid-Z **67**, 2 (1934); **85**, 119 (1938); Nature, London **139**, 1051 (1937); Die Ultrazentrifuge, Dresden, Verlag Steinkopff (1940); Polson, Kolloid-Z. **88**, 51 (1939); Signer u. Tavel, Helv. chim. act. **21**, 544 (1938).

[3]) Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg, Braunschweig S. 162 (1940).

analogen Verbindungen sind unabhängig von der Zahl der gelösten Moleküle. Als Beispiel sei angeführt, daß die Viscositätszahlen von Dicetylessigester und Dicetylmalonester innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind[1]), und zwar sind sie annähernd dieselben wie die eines normalen Paraffinkohlenwasserstoffes mit der Kettengliederzahl 33.

Tabelle 1

Viscositätsmessungen an Fadenmolekülen gleicher Länge, aber verschiedenen Baues (Lösungsmittel CCl_4, Temp. 20° C)

Substanz	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$
Dicetylmalonsäureäthylester	3,78
Dicetylmalonsäuredimethylester	3,92
Dicetylessigsäuremethylester	3,85

Da die Viscositätszahlen dieser verschieden gebauten Verbindungen gleich sind, so muß ein Faktor gleich sein, und das ist ihre Länge. Gleiche Länge können diese Moleküle nur dann besitzen, wenn sie in Lösung langgestreckt sind; denn wenn sie entsprechend der Annahme mancher Forscher stark geknäuelt wären, so müßte die Knäuelung bei den so verschieden gebauten oben genannten Verbindungen eine verschiedenartige sein, und damit müßten sich die Viskositätszahlen unterscheiden.

Wir legen also dieser Arbeit die weitere Annahme zugrunde, daß das Viscositätsgesetz für alle Stoffe mit Fadenmolekülen gilt, wenn diese in Lösung langgestreckte Gestalt besitzen. Im Falle es also gelingen sollte, Stoffe bekannter Konstitution mit Fadenmolekülen herzustellen und falls bei diesen das Viscositätsgesetz nicht gültig wäre, so wäre anzunehmen, daß die Fadenmoleküle gewisser Stoffe in Lösung nicht langgestreckt sind, sondern mehr oder weniger starke Krümmungen aufweisen. So konnte bei den Polyäthylenoxyden aus den Abweichungen vom Viscositätsgesetz auf eine mäanderförmige Gestalt geschlossen werden[2]), ein

[1]) H. Staudinger u. W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 373 (1933).

[2]) H. Staudinger u. H. Lohmann in Staudingers Buch „Die hocholekularen, organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose",

Ergebnis, das nachher von Sauter durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt wurde[1]).

II. Viscositätsuntersuchungen an Polyoxydecansäuren von Kraemer und van Natta

Ein gutes Versuchsmaterial zur Prüfung der Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bilden die Polykondensationsprodukte von höhermolekularen Oxysäuren[2]), hauptsächlich solcher, die eine größere aliphatische Kette haben. Beim Erhitzen solcher ω-Oxysäuren entstehen nach Untersuchungen von Carothers Polyester folgender Formel:

$$HO(CH_2)_nCOO[(CH_2)_nCOO]_x(CH_2)_nCOOH$$

Das Molekulargewicht dieser Polyester läßt sich nicht nur nach physikalischen Methoden bestimmen, sondern auch chemisch und zwar dadurch, daß man den Gehalt der Produkte an Carboxylgruppen und alkoholischen Hydroxylgruppen ermittelt. Wenn diese Endgruppenbestimmung zu gleichen Ergebnissen wie die Molekulargewichtsbestimmungen nach einer physikalischen Methode führt, dann ist der Nachweis erbracht, daß der Polyester aus langen unverzweigten Fadenmolekülen besteht. Es wurden durch Erhitzen von Oxydecansäuren bei verschiedenen Temperaturen eine Reihe polymerhomologer Polyoxydecansäuren hergestellt. Das Molekulargewicht derselben wurde von W. H. Carothers und F. J. van Natta[3]) durch Endgruppenbestimmung und zwar durch Titration der Säuren, zum Teil auch nach der ebullioskopischen Methode in Benzol festgestellt und vom höchstmolekularen Produkt nach der Svedbergschen Methode mit der Ultrazentrifuge ermittelt[4]). An diesen so

---

Verlag Springer Berlin 1932; neuerdings sind diese Ergebnisse von Hibbert u. Mitarb. bestätigt worden, die allerdings eine kleinere $K_{äqu}$-Konstante an den einheitlichen Produkten fanden. Reid Fordyce u. Harold Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1912 (1939).

[1]) E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B. **21**, 162 (1933).

[2]) Über die Konstitution von Polyglycoliden usw. vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1085 (1920); über die von Polyestern vgl. W. H. Carothers, Chem. Reviews **8**, 353 (1931).

[3]) W. H. Carothers u. F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933).

[4]) E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4319 (1933).

charakterisierten Produkten wurden Viscositätsmessungen in Tetrachloräthanlösung bei 25° C (vgl. Tab. 2) und bei 50° C (vgl. Tab. 3) vorgenommen[1]). Berechnet man aus denselben die Viscositätszahlen und daraus die $K_{äqu}$-Konstanten nach Gleichung 1, so sind diese bei den drei niedermolekularen Produkten weit größer als die bei einheitlichen Verbindungen gefundenen.

Die $K_{äqu}$-Konstante zeigt also einen Gang, um erst bei den 4 letzten höchstmolekularen Produkten annähernd konstant zu werden. Daraus zogen die Autoren den Schluß, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle bei diesen Stoffen nicht gültig ist[2]). Es wurde schon in einer früheren Arbeit[3]) darauf hingewiesen, daß die Untersuchungen, die in Tab. 2 und 3 niedergelegt sind, gerade ein Beweis für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle bis zu einer Kettengliederzahl von 1630 liefern; denn die Abweichungen beruhen darauf, daß die relativ niedermolekularen Säuren in Lösung mehr oder weniger zu Doppelmolekülen zusammengelagert sind. Eine solche Assoziation von Säuren zu Doppelmolekülen ist bekannt und wurde auch durch Viscositätsmessungen nachgewiesen[4]).

Die in Tab. 2 und 3 niedergelegten Viscositätsuntersuchungen wurden in Tetrachloräthan ausgeführt, einem Lösungsmittel, das bisher bei Viscositätsmessungen im Freiburger Laboratorium kaum gebraucht wurde[5]). Wir bestimmten also die $K_{äqu}$-Konstante für dieses Lösungsmittel an niedermolekularen Verbindungen mit Fadenmolekülen bekannten Baus, und zwar bei 20° und bei 60°, um die Temperaturabhängigkeit der spec. Viscosität kennenzulernen. Die $K_{äqu}$-Konstante in Tetrachloräthan $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ hat annähernd denselben Wert wie in Tetrachlor-

[1]) E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932).

[2]) In der Literatur sind diese Versuche mehrfach als Beispiel für die Nichtgültigkeit des Viscositätsgesetzes angeführt.

[3]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 92 (1934).

[4]) H. Staudinger u. E. Ochiai, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 35 (1932); H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 727 (1935).

[5]) Das Tetrachloräthan ist zwar ein gutes Lösungsmittel, hat aber den Nachteil, daß es sich leicht zersetzt.

Tabelle 2

Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten von Polyoxydecansäuren bei 25° (auf Grund von Messungen von Kraemer und van Natta)

Nr. des Produktes	DM durch Titration	Kettengliederzahl n	$c_{g/Liter}$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ gef.	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ ber.	$K_{äqu} \cdot 10^4$	Normalität der Lösung
1	780 [1])	51	4,106	0,0449	11,0	5,0	2,1	$0{,}525 \cdot 10^{-2}$
			8,169	0,0894	10,8			$1{,}05 \cdot 10^{-2}$
2	1710 [2])	111	1,626	0,0245	15,0	10,9	1,42	$0{,}95 \cdot 10^{-3}$
			4,004	0,0663	16,6			$2{,}35 \cdot 10^{-3}$
3	5670	366	2,720	0,1172	43,0	36,0	1,20	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$
4	9330	605	0,795	0,0495	62,0	59,4	1,03	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$
			1,622	0,1023	62,0			$17{,}1 \cdot 10^{-5}$
5	16900	1090	0,352	0,0357	101	107	0,97	$2{,}07 \cdot 10^{-5}$
			0,702	0,0770	110			$4{,}15 \cdot 10^{-5}$
6	20600	1330	0,252	0,0344	136	133	1,00	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$
			0,511	0,0670	131			$2{,}47 \cdot 10^{-5}$
7	25200 [3])	1630	0,265	0,0452	170	163	1,13	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$
			0,272	0,0507	186			$1{,}07 \cdot 10^{-5}$
			0,677	0,1233	182			$2{,}68 \cdot 10^{-5}$
			0,691	0,1368	199			$2{,}74 \cdot 10^{-5}$

[1]) Ebullioskopisch in Benzol: 930. [2]) Ebullioskopisch in Benzol: 1620. [3]) Ultrazentrifuge: 27 000.

Tabelle 3

Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten von Polyoxydecansäuren bei 50° (auf Grund von Messungen von Kraemer und van Natta)

Nr. des Produktes	DM	Kettengliederzahl n	$c_{g/Liter}$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ gef.	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ ber.	$K_{äqu} \cdot 10^4$
1	780	51	4,106	0,0370	9,0	4,7	1,81
			8,169	0,0757	9,3		
2	1710	111	1,626	0,0223	13,7	10,1	1,35
			4,004	0,0625	15,5		
3	5670	366	2,720	0,1078	39,7	33,1	1,10
4	9330	605	0,795	0,0458	58,0	55,0	0,99
			1,622	0,0969	60,0		
5	16900	1090	0,352	0,0333	94,5	99,0	0,91
			0,702	0,0713	103		
6	20600	1330	—	—	—	—	—
7	25200	1630	0,265	0,0418	158	151	1,06
			0,272	0,0477	175		
			0,677	0,114	168		
			0,691	0,130	190		

kohlenstoff ($1{,}1 \cdot 11^{-4}$). Die Temperaturabhängigkeit ist 0,8, hat also dieselbe Größe wie in Tetrachlorkohlenstoff (vgl. Tab. 4).

Da Kraemer und van Natta ihre Viscositätsmessungen bei 25° und 50° ausgeführt hatten, so bestimmten wir die $K_{äqu}$-Konstante und die Temperaturabhängigkeit bei diesen Temperaturen (Tab. 5).

Vergleicht man diese in Tab. 5 erhaltenen Konstanten mit den aus den Messungen von Kraemer und van Natta berechneten Werten in Tab. 2 und 3, so ergibt sich, daß bei den höchstmolekularen Produkten 4, 5, 6 und 7 diese Konstanten innerhalb der Fehlergrenzen mit denen bei niedermolekularen rein homöopolaren Produkten (Tab. 5) gefundenen übereinstimmen. Damit geben gerade diese Versuche einen Beweis, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle auch bei einem relativ hochmolekularen Produkt mit 1630 Kettenatomen gilt. Seine Gültigkeit bei relativ niedermolekularen

Tabelle 4

Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten für Tetrachloräthan bei 20 und 60° C

Substanz	Kettengliederzahl n	$c_{g/Liter}$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$	$20°$ $K_{äqu} \cdot 10^4$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$	$60°$ $K_{äqu} \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}\ 60°}{\eta_{sp}\ 20°}$
Octylstearat . . .	27	30,0	0,080	2,67	0,99	0,063	2,10	0,78	0,79
Cetylpalmitat . .	33	29,8	0,102	3,42	1,04	0,083	2,78	0,84	0,81
Cetylstearat . . .	35	20,7	0,073	3,53	1,01	0,062	2,89	0,83	0,82
				Durchschnitt:	1,01			0,82	0,81

Tabelle 5

Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten für Tetrachloräthan bei 25 und 50° C und die Temperaturabhängigkeit

Substanz	Kettengliederzahl n	$c_{g/Liter}$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$	$25°$ $K_{äqu} \cdot 10^4$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$	$50°$ $K_{äqu} \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}\ 50°}{\eta_{sp}\ 25°}$
Octylstearat . . .	27	30,0	0,078	2,60	0,96	0,069	2,30	0,85	0,89
Cetylpalmitat. . .	33	29,8	0,098	3,29	1,00	0,092	3,09	0,94	0,94
Cetylstearat . . .	35	20,7	0,071	3,43	0,98	0,069	3,33	0,95	0,97
				Durchschnitt:	0,98			0,91	0,93

einheitlichen Stoffen mit 20—50 Kettenatomen[1]) und für Polyester[2]) bis 350 Kettenatome ist in früheren Arbeiten gezeigt worden. So ist es wahrscheinlich, daß dasselbe auch für eukolloide Produkte, die eine 10-mal höhere Kettengliederzahl besitzen, noch gilt.

Die Abweichungen, die die niedermolekularen Polyoxydecansäuren zeigen, beruhen, wie oben erwähnt, darauf, daß in deren Lösung nicht einfache Fadenmoleküle vorliegen, sondern daß diese zu Doppelmolekülen mehr oder weniger assoziiert sind; und zwar nimmt der Assoziationsgrad mit sinkendem Molekulargewicht zu. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der Lösung an COOH-Gruppen bei den niedermolekularen Produkten höher ist als bei den hochmolekularen. (Vgl. letzte Spalte der Tab. 2, in der die Normalität der Lösung der verschiedenen Polyoxydecansäuren angegeben ist.) Diese Doppelmoleküle sind unbeständig und dissoziieren teilweise mit steigender Temperatur. Deshalb ist die Viscositätszahl der Säure 1 vom Durchschnittskondensationsgrad 780 bei 50° wesentlich geringer als bei 25°. Die Temperaturabhängigkeit hat also bei dieser Säure einen kleineren Wert als bei den höhermolekularen Produkten (vgl. Tab. 6). Bei letzteren hat sie ungefähr die Größe wie sie bei niedermolekularen homöopolaren Produkten gefunden wurde.

Tabelle 6

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität von Polyestern der Oxydecansäure in Tetrachloräthan nach Kraemer und van Natta

DM titrimetrisch	$\frac{\eta_{sp}\ 50^\circ}{\eta_{sp}\ 25^\circ}$
780	0,85
1 710	0,95
5 670	0,92
9 330	0,96
16 900	0,94
25 200	0,94

[1]) H. Staudinger u. F. Staiger, Liebigs Ann. Chem. **517**, 67 (1935); Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935); H. Staudinger und H. Moser, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 208 (1936).

[2]) H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940).

Dieses Ergebnis, daß das Viscositätsgesetz in einem großen Bereich gültig ist, und daß die Abweichungen bei niedermolekularen Gliedern der Polyester auf Assoziationen beruhen, wurde in der folgenden Arbeit noch weiter geprüft.

III. Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren Oxyundecansäure

a) Darstellung der Produkte

Bei weiteren Versuchen gingen wir nicht von der ω-Oxydecansäure aus, die in den Arbeiten von Kraemer und van Natta benutzt wurde, sondern von der aus der Undecylensäure über die ω-Bromundecansäure[1]) leicht zugänglichen ω-Oxyundecansäure[2]). Aus dieser Säure stellten wir den ω-Oxyundecansäuremethylester her, weiter die Acetoxyundecansäure und endlich den Acetoxyundecansäuremethylester. An Lösungen dieser vier niedermolekularen Produkte wurden Viscositätsmessungen ausgeführt. Danach sind die freien Säuren, also die ω-Oxyundecansäure und die Acetoxyundecansäure, nicht in monomerer Form in Lösung vorhanden, da die Viscositätszahl mehr als den doppelten Betrag des für die einfache Kette berechneten Wertes haben. Bei diesen relativ niedermolekularen Produkten liegen noch keine ausgesprochenen Fadenmoleküle vor; deshalb treten hier Abweichungen vom Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle auf, die wegen der zwei polaren Gruppen am Ende der Ketten hier besonders groß sind. Darum werden die Viscositätsuntersuchungen dieser niedermolekularen Verbindungen in einer weiteren Arbeit behandelt. Verbindungen mit längeren Fadenmolekülen erhält man dagegen durch Einführung von Palmitinsäureresten; es wurden folgende zwei Produkte hergestellt:

ω-Palmityl-oxy-undecansäure läßt sich aus ω-Oxyundecansäure mit Palmitinsäurechlorid bei Gegenwart von Pyridin nicht in reiner Form gewinnen, da gleichzeitig Kondensationen eintreten. Zu ihrer Herstellung wurde Silberpalmitat (6,7 g) mit ω-Bromundecansäure (9,1 g) in Toluol (50 ccm) durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad umgesetzt und das Reaktionsprodukt mehrmals aus Aceton um-

[1]) Ashton u. Smith, J. chem. Soc. (London) (1934), 1308.

[2]) E. W. Spanagel u. W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. 58, 656 (1936).

krystallisiert. Reine Säure vom Schmp. 67—68° wurde nur in geringer Ausbeute (0,5 g) erhalten.

	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.
$C_{27}H_{52}O_4$	73,57	73,50 73,37 73,37	11,90	11,54 11,58 11,66

ω-Palmityl-oxy-undecansäure-methylester wird in guter Ausbeute durch Einwirkung von Palmitylchlorid (4 g) in einer Lösung von Pyridin (10 ccm) und Chloroform (10 ccm) auf ω-Oxyundecansäuremethylester (4 g) in Pyridin (10 ccm) unter Eiskühlung gewonnen[1]). Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde 1 Stunde auf 80° erhitzt, dann durch Eingießen in Eiswasser aufgearbeitet; Schmelzpunkt 50—51° aus Aceton.

	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.	% OCH_3 ber.	% OCH_3 gef.
$C_{28}H_{54}O_4$	73,93	73,73	12,00	12,25	6,82	7,00

b) Viscositätsmessungen

Die Viscositätsmessungen der beiden im vorigen Abschnitt beschriebenen Produkte wurden wie bei allen weiteren Verbindungen im Ostwaldschen Viscosimeter[2]) bei 20° und bei 60° vorgenommen. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Tetrachlorkohlenstoff verwandt, in einigen Fällen auch Chloroform; doch ist das letztere Lösungsmittel zu Viscositätsmessungen weniger geeignet als die ersteren, da Chloroform zum Unterschied von beiden ersteren ein beträchtliches Dipolmoment hat[3]). Nach Tab. 7 hat Palmityloxyundecansäuremethylester bei 20° und 60° eine Viscositätszahl, die mit der nach Gleichung (1) berechneten übereinstimmt. Dieses Produkt liegt also in Form von einfachen Fadenmolekülen in Lösungen vor. Bei

[1]) Vgl. A. Verley u. Fr. Bölsing, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3354 (1901).

[2]) Vgl. genauere Beschreibung der Apparatur H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935).

[3]) Deshalb solvatisiert Chloroform gelöste Moleküle, hauptsächlich solche mit polaren Gruppen, anders als dipolfreie Lösungsmittel. Vgl. Diss. H. Frey, Freiburg i/Br. 1935.

Tabelle 7

Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren ω-Oxyundecansäure in Benzol bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	Kettenglieder-zahl n	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ gef.	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ ber.[1])	η_{sp} bei 60°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ gef.	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ ber.[2])	$\frac{\eta_{sp}/c\ 60°}{\eta_{sp}/c\ 20°}$	Normalität der Lösung
Palmityloxy-undecansäure	29	15,94	0,073	4,58	2,70	0,062	3,87	2,55	0,84	0,036
Palmityloxy-undecansäure-methylester	30	27,77	0,077	2,76	2,79	0,071	2,57	2,64	0,93	0,061
		33,56	0,096	2,86		0,091	2,70		0,94	0,074

Tabelle 8

Viscositätsmessungen an Derivaten der monomeren ω-Oxyundecansäure in Tetrachlorkohlenstoff bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	Kettenglieder zahl n	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ gef.	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ ber.[3])	η_{sp} bei 60°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ gef.	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ ber.[4])	$\frac{\eta_{sp}/c\ 60°}{\eta_{sp}/c\ 20°}$	Normalität der Lösung
Palmityloxy-undecansäure	29	22,96	0,128	5,57	3,11	0,107	4,65	2,73	0,83	0,052
Palmityloxy-undecansäure-methylester	30	28,05	0,091	3,25	3,22	0,076	2,95	2,83	0,91	0,062
		32,28	0,107	3,32		0,096	2,95		0,89	0,072

[1]) $K_{äqu} = 0{,}93 \cdot 10^{-4}$. [2]) $K_{äqu} = 0{,}88 \cdot 10^{-4}$. [3]) $K_{äqu} = 1{,}07 \cdot 10^{-4}$. [4]) $K_{äqu} = 0{,}94 \cdot 10^{-4}$.

der Palmityloxyundecansäure ist dagegen die Viscositätszahl weit größer als die für das monomere Molekül berechnete, ein Zeichen dafür, daß auch hier, wie bei anderen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure usw.) die freien Säuren in Lösung zu Doppelmolekülen assoziiert sind.

Aus diesen Messungen kann man den Assoziationsgrad α der Säure bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Dieser Assoziationsgrad α[1]) ist definiert als das Verhältnis der Anzahl assoziierter Moleküle $(N_L - Z)$ und der Gesamtzahl der Moleküle N_L, wobei Z die Anzahl nicht assoziierter Moleküle darstellt[1]).

$$\alpha = \frac{N_L - Z}{N_L} \cdot \tag{3}$$

Aus den Viscositätsmessungen berechnet sich der Assoziationsgrad als

$$\alpha = \frac{\eta_{sp}\text{ (gefunden)}}{\eta_{sp}\text{ (monomer)}} - 1 \cdot \tag{4}$$

Berechnet man nach der Formel (4) den Assoziationsgrad, so ist er bei 60° sowohl in Benzollösung als auch in Tetrachlorkohlenstoff geringer als bei 20°; ferner ist die Säure in Benzol weniger assoziiert als in Tetrachlorkohlenstoff, ein Ergebnis, das mit früheren Arbeiten übereinstimmt[2]).

Tabelle 9

Assoziationsgrad der Palmityloxyundecansäure nach Viscositätsmessungen

Substanz	Benzol			CCl_4		
	Normalität der Lösung	20°	60°	Normalität der Lösung	20°	60°
Palmityloxyundecansäure	0,036	0,70	0,52	0,052	0,79	0,70
Palmityloxyundecansäuremethylester	0,061	0,00*)	0,03*)	0,062	0,00*)	0,04*)
	0,074	0,04*)	0,02*)	0,072	0,03*)	0,04*)

*) Innerhalb der Fehlergrenzen.

[1]) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B 2, 62 (1928).
[2]) Vgl. Diss. H. Frey, Freiburg i/Br. 1935.

[1]) $K_{äqu} = 0{,}93 \cdot 10^{-4}$. [2]) $K_{äqu} = 0{,}88 \cdot 10^{-4}$. [3]) $K_{äqu} = 1{,}07 \cdot 10^{-4}$. [4]) $K_{äqu} = 0{,}94 \cdot 10^{-4}$.

IV. Polyester der Oxyundecansäure mit unverzweigten Fadenmolekülen

A. Säuren

1. Darstellung und Analyse

Durch Erhitzen von ω-Oxyundecansäure auf verschiedene Temperaturen im Hochvakuum wurden Polyester verschiedenen Kondensationsgrades hergestellt. Während des Erhitzens perlte durch die evakuierte Apparatur ein Stickstoffstrom, um das Wasser zu entfernen und jede Nebenreaktion durch Autoxydation zu vermeiden. Die entstandenen Polyester sind in Chloroform, Tetrachloräthan und Benzol, die niederen auch in Aceton löslich, in Tetrachlorkohlenstoff dagegen schwer löslich. Der Erweichungspunkt der Produkte[1]) steigt mit zunehmendem Kondensationsgrad. Zur Reinigung wurden die Produkte in Benzol gelöst, und aus dieser Lösung durch Zusatz von Petroläther und Aceton ausgefällt. Über die Darstellung der Produkte gibt die Tab. 10 Auskunft.

Tabelle 10

Bildungsbedingungen der Polyester

Nr. des Produktes	Reaktionstemperatur im Mittel °C	Dauer der Erhitzung in Stunden	Gasdruck im Reaktionsgefäß mm Hg	Erweichungspunkt	DM titrimetrisch	Kondensationsgrad
1 S	100	3	25	64—62°	580	3
2 S	130	10	20	71—76°	760	4
3 S	140	10	20	73—76°	1230	7
4 S	180	8	0,03—0,04	73—76°	5000	27

Nach der Analyse haben die Polyester bis auf Produkt 4[2]) die erwartete Zusammensetzung.

Tabelle 11

Analysen der Polyester der ω-Oxyundecansäuren[3])

Nr. des Prod.	DM	Bruttoformel	% C ber.	% C gef.	% H ber.	% H gef.
1 S	580	$(C_{11}H_{20}O_2)_3 . H_2O$	69,49	69,17 69,25	10,96	10,85 10,81
2 S	760	$(C_{11}H_{20}O_2)_4 . H_2O$	70,68	70,52	10,93	10,74
3 S	1230	$(C_{11}H_{20}O_2)_7 . H_2O$	70,68	70,81	10,93	11,17
4 S	5000	$(C_{11}H_{20}O_2)_{27} . H_2O$	71,44	72,13	10,92	11,31

[1]) Da diese Produkte aus einem Gemisch von Polymerhomologen bestehen, so besitzen sie keinen scharfen Schmelzpunkt wie niedermolekulare einheitliche Stoffe.

[2]) Die Analyse des Methylesters, vgl. Tab. 19, stimmt dagegen.

[3]) Bei den niedermolekularen Verbindungen kann man sich häufig durch eine einfache Bestimmung des Schmelzpunktes von ihrer Reinheit

Wir versuchten durch Fraktionieren aus diesen Polyestern möglichst einheitliche Produkte zu gewinnen, da man ja nur bei solchen Produkten erwarten konnte, daß das nach der viscosimetrischen Methode unter Benutzung der bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen bestimmten Konstanten ermittelte Molekulargewicht mit dem nach einer physikalischen oder chemischen Methode bestimmten übereinstimmt; denn bei stark polymolekularen Gemischen ist das viscosimetrische Molekulargewicht höher als das mittlere, dessen Größe nach einer physikalischen Methode ermittelt wird[1]). Die Fraktionierung dieser Säuren stößt auf Schwierigkeiten; denn im festen Produkt sind die Säuren vollständig assoziiert, und auch in Lösung sind assoziierte Moleküle vorhanden und zwar um so mehr, je geringer der Kondensationsgrad der Säuren ist. Nun assoziieren sich nicht nur Säuren gleicher Kettenlänge zu Doppelmolekülen, sondern es treten auch Assoziationen zwischen den Säuren verschiedenen Kondensationsgrades ein. So kann durch Assoziation einer Säure von hohem Kondensationsgrad mit einer solchen von niederem ein Doppelmolekül entstehen, das die gleiche Länge besitzt wie ein Doppelmolekül aus 2 Säuren mittleren Kondensationsgrades. Solche Assoziationsprodukte von gleicher Kettenlänge haben voraussichtlich die gleiche Löslichkeit[2]); deshalb lassen sich niederpolymere Säuren von den höherpolymeren durch Fraktionieren schwer abtrennen.

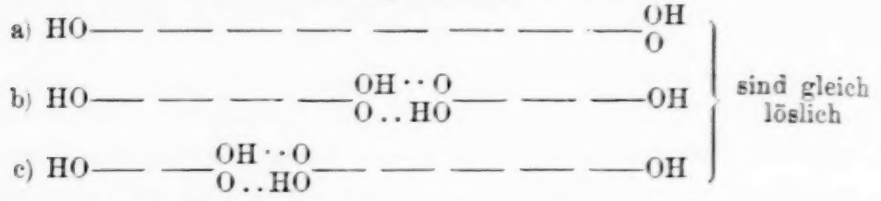
In einem Gemisch solcher Säuren können also außer den Einzelmolekülen auch sämtliche Doppelmoleküle enthalten sein, die sich durch Zusammenlagern der Einzelmoleküle bilden können. Die Tendenz zur Bildung der Doppelmoleküle wird

überzeugen. Bei hochmolekularen, die nur polymereinheitlich sind, versagt dieses Verfahren. Darum ist es bei diesen notwendig, durch Analyse nachzuweisen, daß sie die erwartete Zusammensetzung haben. Sämtliche Mikroanalysen dieser Arbeit wurden in dem Mikrochemischen Laboratorium der hiesigen Forschungsabteilung von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt. Derselbe wird über die Bedeutung der Mikroanalyse für die makromolekulare Chemie in einer besonderen Arbeit berichten.

[1]) W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936).

[2]) Höhermolekulare normale Fettsäuren haben bekanntlich ungefähr die gleiche Löslichkeit wie normale Paraffine mit der doppelten Kettenlänge.

Doppelmoleküle (b, c), die nach ihrer Länge dem Kondensationsgrad s entsprechen (a)



dabei von der Molzahl der jeweiligen Säuren abhängen. Da die Molzahl der niedermolekularen Säuren weit höher ist als die der hochkondensierten, so werden die Doppelmoleküle von ersteren viel häufiger auftreten als von letzteren.

2. Bestimmung des Durchschnittsmolekulargewichtes der Säuren durch Titration

Das Durchschnittsmolekulargewicht dieser Säuren wurde durch Titration mit etwa 0,02—0,01 n-NaOH, die 60% Methanol enthielt, bestimmt (Indicator: Phenolphtalein), also nach demselben Verfahren, das Carothers und van Natta zur Titration der Polyoxydecansäuren verwandten [1]). Der Titer der Lauge

Tabelle 12

Endgruppenbestimmung durch Titration mit methyl-alkohol. NaOH. Substanz gelöst in Methanol/Chloroform, Indicator: Phenolphthalein

Nr. des Produktes	Einwaage in g	Titer der NaOH	ccm Lauge	DM	DM Mittelwert
1 S	0,1665	0,0236	12,30	575	580
	0,2026	0,0236	14,80	580	
2 S	0,2356	0,0180	17,30	750	760
	0,2820	0,0180	20,60	760	
	0,0377	0,0180	2,68	780	
	0,0808	0,0180	5,90	760	
	0,0847	0,0180	6,45	735	
3 S	0,2233	0,0180	10,00	1240	1230
	0,2648	0,0236	9,20	1220	
	0,2888	0,0236	10,00	1220	
	0,5978	0,0495	9,75	1240	
	0,7323	0,0495	11,80	1250	
4 S	0,4306	0,0293	3,00	4900	4900
	0,4166	0,0293	2,90	4900	

[1]) W. H. Carothers u. F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. 55, 4715 (1933).

wurde mit Bernsteinsäure, Palmitinsäure und Oxyundecansäure eingestellt. Das Molekulargewicht dieser Säuren läßt sich mit einer Genauigkeit von etwa 1—2 % auch mit diesen ganz verdünnten Laugen bestimmen. Bei den niedermolekularen Polyoxyundecansäuren differieren die durch Titration erhaltenen Werte für das Molekulargewicht um höchstens ± 3 % voneinander[1]).

3. Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode

Carothers und van Natta bestimmten die Molekulargewichte zweier Polyoxydecansäuren nach der ebullioskopischen Methode in Benzol[2]). Wir benutzten die kryoskopische Methode[3]). Da die Säuren in Benzol in der Kälte relativ schwer löslich sind, nahmen wir als Lösungsmittel β-Methylnaphthalin vom Schmp. 34,5°, und bestimmten dessen Konstante mit Oxalsäuredimethylester. Dabei fanden wir den Wert 10,6. Bei früheren Messungen wurde sie zu 10,5 bestimmt[4]).

Tabelle 13

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an unfraktionierten Polyoxyundecansäuren in β-Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	%-Gehalt der Lösung	Δt	DM	DM Mittel	Normalität der Lösung
1 S	0,236	25,40	0,93	0,089	1100	1150	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
	0,493	25,40	1,95	0,169	1200		$3 \cdot 10^{-2}$
2 S	0,440	26,45	1,66	0,115	1500	1500	$2 \cdot 10^{-2}$
	0,619	26,45	2,34	0,164	1500		$3 \cdot 10^{-2}$
3 S	0,301	25,95	1,16	0,065	1870	1920	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$
	0,559	25,95	2,15	0,115	1970		$1{,}8 \cdot 10^{-2}$
4 S	0,683	25,65	2,66	0,051	5470	5200	$5 \cdot 10^{-2}$
	0,925	25,65	3,62	0,075	5050		

[1]) Bei höhermolekularen Produkten sind die Fehler größer, vgl. Tab. 39.

[2]) W. H. Carothers u. F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4715 (1933).

[3]) Die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen ist in einer früheren Arbeit beschrieben. Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940).

[4]) Unveröffentlichte Versuche von J. Jiménez Herrera.

Tabelle 14
Bestimmung der kryoskopischen Konstanten von β-Methylnaphtalin
Testsubstanz: Oxalsäure-dimethylester (Mol.-Gew. 118,0)

Substanz Einwaage mg	β-Methylnaphthalin mg	%-Gehalt der Lösung	Δt	K
11,8	31,6	0,0378	0,034	10,7
27,0		0,0855	0,077	10,6
38,1		0,121	0,107	10,5

4. Viscositätsmessungen

Viscositätsmessungen wurden bei 20° und 60° in Benzol vorgenommen. Die Temperaturabhängigkeit ist bei der nicht assoziierten hochmolekularen Säure höher als bei den assoziierten niedermolekularen Säuren; denn bei Temperaturerhöhung zerfallen die Doppelmoleküle der letzteren.

Tabelle 15
Viscositätsmessungen an unfraktionierten Polyoxyundecansäuren in Benzol bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	η_{sp} bei 60°	$\frac{\eta_{sp} \text{ bei } 60°}{\eta_{sp} \text{ bei } 20°}$
1 S	14,72	0,096	6,6	0,078	0,82
	19,00	0,130	6,85	0,105	0,81
2 S	10,52	0,091	8,65	0,074	0,81
	13,62	0,126	9,25		
3 S	6,80	0,079	11,6	0,0645	0,82
	9,19	0,108	11,7	0,0855	0,80
	11,24	0,129	11,4	0,105	0,82
4 S	3,136	0,094	30,0	0,089	0,89
	3,212	0,099	30,9		

Aus den Viscositätszahlen der Tab. 15 wurde mittels der $K_{äqu}$-Konstanten $0{,}93 \cdot 10^{-4}$ die Kettengliederzahl n bestimmt. Das Kettenäquivalentgewicht dieser Polyoxyundecansäuren beträgt 15,4. Multipliziert man die durch viscosimetrische Messungen erhaltene Kettengliederzahl n mit dem Kettenäquivalentgewicht, so erhält man das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht. Vgl. Tab. 16. Ein Vergleich dieser Werte mit dem wirklichen Durchschnittsmolekulargewicht der Einzelmoleküle, das durch titrimetrische Methode bestimmt ist, zeigt, daß die niedermolekularen Säuren stark assoziiert sind;

nur die höchstmolekularen Säuren liegen praktisch in Einzelmolekülen vor. Rechnet man diese Versuche ähnlich wie die von Kraemer und van Natta derart um, daß man aus den Viscositätszahlen und den titrimetrisch ermittelten Durchschnittsmolekulargewichten die $K_{\text{äqu}}$-Konstante bestimmt, so hat diese einen stark fallenden Gang; lediglich die $K_{\text{äqu}}$-Konstante der höchstmolekularen nicht assoziierten Säuren, die $0{,}96 \cdot 10^{-4}$ beträgt, stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der bei niedermolekularen Verbindungen gefundenen $0{,}93 \cdot 10^{-4}$ überein.

Tabelle 16

Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$-Konstanten von Polyoxyundecansäuren in Benzol bei 20°

Nr. des Produktes	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$	Kettengliederzahl n viscosim.	DM viscosim.	DM titrimetrisch	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^{-4}$
1 S	6,72	72	1100	580	1,79
2 S	8,95	96	1480	760	1,82
3 S	11,6	125	1930	1230	1,45
4 S	30,5	328	5050	4900	0,96

Nach der viscosimetrischen Methode erhält man hier also nicht die Kettenlänge der normalen Moleküle, sondern die der normalen und assoziierten Moleküle, die in Lösung vorhanden sind, während man durch Titration das Durchschnittsmolekulargewicht der normalen Moleküle ermittelt. Nach der kryoskopischen Methode wird die Zahl der Teilchen in Lösung bestimmt, also das Durchschnittsmolekulargewicht der normalen und assoziierten Moleküle; und dies stimmt bei diesen unfraktionierten Polyestern innerhalb der Fehlergrenzen mit dem

Tabelle 17

Durchschnittsmolekulargewichte von unfraktionierten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	Kondensationsgrad	Kettengliederzahl n aus Titration	DM aus Endgruppen durch Titration	DM kryoskopisch	DM viscosim.
1 S	3	38	580	1150	1100
2 S	4	49	760	1500	1480
3 S	7	80	1230	1820	1930
4 S	27	318	4900	5250	5050

viscosimetrisch ermittelten Durchschnittsmolekulargewicht überein. Vgl. Tab. 17. Mit anderen Worten ist in der β-Methylnaphthalinlösung beim Schmelzpunkt (34,5°) die Zahl der assoziierten Moleküle der Polyoxyundecansäuren nicht wesentlich verschieden von der in einer Benzollösung bei 20°.

5. Bestimmung des Assoziationsgrades α von Polyoxyundecansäuren

Das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht eines Gemisches von polymerhomologen Fadenmolekülen ist nicht identisch mit dem mittleren Molekulargewicht, das durch Zählung der Teilchen nach der osmotischen, kryoskopischen oder Endgruppenmethode bestimmt wird[1]). Dies muß bei der Berechnung des Assoziationsgrades aus den Durchschnittsmolekulargewichten, die nach beiden Methoden erhalten sind, berücksichtigt werden. Die Formel (3) wird dazu folgendermaßen umgeformt[2]):

(3) $$\alpha = \frac{N_L - Z}{N_L},$$

(5) $$\alpha = \frac{\frac{c}{M_1} - \frac{c_1}{M_1}}{\frac{c}{M_1}} = 1 - \frac{c_1}{c},$$

(6) $$c_1 = c(1 - \alpha).$$

In den Formeln bedeuten:

M_0 = mittleres kryoskopisches Molekulargewicht,
M_v = viscosimetrisches Molekulargewicht,
M_1 = monomeres titrimetrisches Molekulargewicht,
M_2 = Molekulargewicht des Dimeren,
c = Konzentration der Lösung,
c_1 = Konzentration an Monomeren,
c_2 = Konzentration an Dimeren.

Berechnung des Assoziationsgrades aus dem mittleren Molekulargewicht

(7) $$\frac{c}{M_0} = \frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} = \frac{c^1}{M_1} + \frac{c - c_1}{2 \cdot M_1} = c\,\frac{2 - \alpha}{2 \cdot M_1}$$ [3]).

(8) $$\alpha = 2 - \frac{2 \cdot M_1}{M_0}.$$

---

[1]) Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. 32, 27 (1936).
[2]) Vgl. Formel (3) S. 297.
[3]) Vgl. W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1439 (1935).

Berechnung des Assoziationsgrades aus dem viscosimetrischen Molekulargewicht

(9) $$c \cdot M_v = c_1 \cdot M_1 + c_2 \cdot M_2 \text{ [1]},$$

$$c \cdot M_v = c_1 \cdot M_1 + (c - c_1) \cdot 2 \cdot M_1,$$

(10) $$c \cdot M_v = c \cdot M_1 (1 + \alpha),$$

(4) $$\alpha = \frac{M_v}{M_1} - 1 = \frac{\eta_{sp\,(\text{gefunden})}}{\eta_{sp\,(\text{monomer})}} - 1.$$

Nach diesen Gleichungen wurde der Assoziationsgrad der Polyoxyundecansäure aus den kryoskopischen und viscosimetrischen Molekulargewichten berechnet (vgl. Tab. 18).

Tabelle 18

Assoziationsgrade von unfraktionierten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	DM titrimetrisch	Nach Kryoskopie in β-Methylnaphthalin bei 34,5° C		Nach Viskositätsmessungen in Benzol		
		Normalität der Lösung	α	Normalität der Lösung	α 20°	α 60°
1S	580	$1-3 \cdot 10^{-2}$	0,99	$2-3 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,66
2S	760	$2-3 \cdot 10^{-2}$	0,99	$1-2 \cdot 10^{-2}$	0,88	0,61
3S	1230	$1-2 \cdot 10^{-2}$	0,65	$0,5-1 \cdot 10^{-2}$	0,50	0,33
4S	4900	$5-7 \cdot 10^{-3}$	0,1	$0,6-1 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,00

Nach dieser Tabelle ist die niedermolekulare Säure (1S) fast vollständig assoziert, während die höchstmolekulare Säure (4S) fast vollständig in Einzelmolekülen vorliegt. Der geringe Assoziationsgrad der höchstmolekularen Säure ist darauf zurückzuführen, daß die Normalität der Lösung ca. 20mal kleiner ist als die der niedersten Säure. Bekanntlich nimmt die Assoziation der Säure beim Verdünnen ab. Es kann aber auch die Tendenz der Carboxylgruppe zur Assoziation mit zunehmendem Molekulargewicht, also mit zunehmender Kettenlänge der Verbindungen, geringer werden. Um eine Entscheidung herbeizuführen, wie weit dieser Faktor dafür verantwortlich ist, daß die höchstmolekulare Säure in Lösung praktisch in monomerem Zustand vorliegt, müßten Untersuchungen von hoch- und niedermolekularen Säuren mit Fadenmolekülen in gleichkonzentrierten Lösungen vorgenommen werden. Über derartige Versuche soll

[1] W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1439 (1935).

in späteren Arbeiten berichtet werden. Bestimmt man den Assoziationsgrad der Säure nach der viskosimetrischen Methode so hat man den Vorteil, daß derselbe bei den verschiedensten Temperaturen ermittelt werden kann und daß sich so die Abnahme der Assoziation mit steigender Temperatur leicht feststellen läßt. Nach Tab. 18 ist der Assoziationsgrad der niedermolekularen Säuren (1 S bis 3 S) bei 60° geringer als bei 20°.

Diese Untersuchungen geben also eine Bestätigung für die schon früher geäußerte Ansicht, daß die Abweichungen, die Kraemer und van Natta bei ihren Untersuchungen über Polyoxydecansäuren beobachtet haben, nicht auf Unstimmigkeiten des Viscositätsgesetzes beruhen, sondern darauf, daß die Autoren ihre Versuche falsch deuteten.

B. Unfraktionierte Methylester der Polyoxyundecansäuren

1. Darstellung

Nach den im vorigen Abschnitt erhaltenen Ergebnissen sind die niederen Glieder der polymerhomologen Reihe der Polyoxyundecansäuren in Lösung mehr oder weniger assoziiert. Führt man dagegen diese Säuren in Methylester über, so liegen letztere in Lösung als einfache Fadenmoleküle vor, wie aus den nachstehenden Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht.

Bei der Überführung der Polyoxyundecansäuren in ihre kettenanaloge Methylester läßt sich die endständige Carboxylgruppe nicht nach den normalen Methoden verestern, da dabei Spaltungen in der Kette eintreten. Dagegen lassen sich die endständigen Carboxylgruppen der Polyoxyundecansäuren quantitativ durch Behandeln mit Diazomethan methylieren, ohne daß die alkoholischen Hydroxylgruppen in Reaktion treten. Die Umsetzung verläuft also quantitativ nach folgender Formel:

$$HO(CH_2)_{10}CO[O(CH_2)_{10}CO]_xO(CH_2)_{10}COOH + CH_2N_2$$
$$\longrightarrow HO(CH_2)_{10}CO[O(CH_2)_{10}CO]_xO(CH_2)_{10}COOCH_3 + N_2.$$

Auf eine Benzollösung der Polyoxyundecansäure wurde eine etwa 2—3%-ige Benzollösung von Diazomethan bei 0° zur Einwirkung gebracht. Nach 24 Stunden wurde filtriert, und durch Abdampfen des Lösungsmittels die Methylester isoliert. Diese wurden nicht weiter umkrystallisiert, da ja das Durchschnittsmolekulargewicht dieser Methylester mit dem der Ausgangssäuren verglichen werden soll.

Tabelle 19

Analysen von unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäuren

Nr. des Prod.	DM	Bruttoformel	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
1 M	570	$(C_{11}H_{20}O_2)_3 . CH_3OH$	70,03	70,26	11,05	11,02
2 M	750	$(C_{11}H_{20}O_2)_4 . CH_3OH$	69,78	70,25	11,04	11,01
3 M	1180	$(C_{11}H_{20}O_2)_7 . CH_3OH$	70,62	70,91	10,92	10,91
4 M	5050	$(C_{11}H_{20}O_2)_{27} . CH_3OH$	71,30	71,47	10,83	10,92

2. Molekulargewichtsbestimmungen der unfraktionierten Ester

Die Methoxylbestimmung liefert als Endgruppenmethode das mittlere Molekulargewicht der Produkte.

Tabelle 20

Methoxylbestimmungen nach Zeisel an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ im mg	% OCH_3	DM
1 M	3,708	1,59	5,67	570
	3,980	1,58	5,25	
2 M	4,880	1,54	4,17	750
3 M	8,175	1,63	2,63	1180
4 M	31,00	1,45	0,62	5050
	10,85	0,50	0,61	

Dieses mittlere Molekulargewicht wurde ebenfalls nach der kryoskopischen Methode ermittelt (vgl. Tab. 21).

Aus den Viscositätsmessungen der Tab. 22 wurde das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht berechnet, ebenso aus den Viscositätsmessungen bei 20° und bei 60° die Temperaturabhängigkeit. Der Koeffizient ist 0,9, also größer als bei den assoziierten Säuren.

Das nach der kryoskopischen Methode bestimmte Durchschnittsmolekulargewicht stimmt mit dem nach der Endgruppenmethode ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der höchstmolekulare Ester 4 M hat nach der kryoskopischen Methode ein 20 % geringeres Molekulargewicht als nach der

Tabelle 21

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäuren in β-Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	% Gehalt d. Lösung	Δt	DM	DM Mittel
1 M	0,158	27,0	0,585	0,100	610	620
	0,248	27,0	1,05	0,175	630	
2 M	0,575	27,8	2,06	0,263	825	790
	0,756	27,8	2,72	0,376	760	
3 M	0,233	28,0	0,83	0,070	1250	1240
	0,316	28,0	1,13	0,098	1220	
4 M	0,532	31,9	1,65	0,040	4370	4000
	0,548	26,8	2,01	0,061	3500	
	0,679	29,9	2,25	0,050	4270	
	0,907	29,9	3,06	0,084	3800	
	0,979	31,9	3,06	0,071	4200	

Tabelle 22

Viscositätsmessungen an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäuren in Benzol bei 20° und 60° C

Nr. des Produktes	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	Kettengliederzahl n viscosim.	DM	η_{sp} bei 60°	$\frac{\eta_{sp}\,60°}{\eta_{sp}\,20°}$
1 M	20,84	0,092	4,4	48	740	0,083	0,90
	22,00	0,098	4,4			0,088	0,90
2 M	14,00	0,094	6,7				
	14,54	0,102	7,0			0,090	0,88
	15,04	0,101	6,8	73	1120	0,094	0,88
	15,59	0,105	6,7			0,095	0,91
	22,75	0,158	6,9			0,141	0,90
3 M	14,84	0,137	9,3	100	1540	0,123	0,90
4 M	2,55	0,077	29,8	328	5050	0,073	0,95
	4,92	0,152	30,9			0,139	0,92

Endgruppenmethode [1]). Das durch Endgruppen bestimmte mittlere Molekulargewicht gibt bei der Genauigkeit, mit der Methoxylbestimmungen durchzuführen sind, zuverlässigere Werte als das kryoskopische.

[1]) Über anomale Gefrierpunktsdepressionen bei kryoskopischen Bestimmungen, H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73, (1935); H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2346 (1935).

3. Ergebnisse der Untersuchungen an unfraktionierten Methylestern der Polyoxyundecansäure

Bei der Überführung der Polyoxyundecansäuren in ihre Methylester durch Behandeln mit Diazomethan bleibt die durchschnittliche Kettenlänge der Produkte erhalten. Die Säuren und Ester sind also kettenanaloge Verbindungen[1]). Man erkennt dies durch einen Vergleich der titrimetrischen Durchschnittsmolekulargewichte der Säuren, mit den Durchschnittsmolekulargewichten der Ester, die aus dem Methoxylgehalt berechnet wurden. Beide Methoden liefern das mittlere Molekulargewicht der normalen Moleküle. Nach Tab. 23 sind sie für einander entsprechende Säuren und Ester identisch.

Tabelle 23

Kettenanaloge Umsetzung von unfraktionierten Polyoxyundecansäuren in deren Methylester

Säure		Methylester	
Nr. des Produktes	DM titrimetrisch	Nr. des Produktes	DM aus OCH_3
1 S	580	1 M	570
2 S	760	2 M	750
3 S	1230	3 M	1180
4 S	4900	4 M	5050

Wie schon im vorigen Abschnitt ausgeführt, sind die Durchschnittsmolekulargewichte der schwach kondensierten Säuren 1, 2 und 3, die nach der kryoskopischen (Tab. 13) und viscosimetrischen (Tab. 16) Methode ermittelt wurden, nicht die Werte für die normalen Moleküle, sondern sie sind Durchschnittswerte von einem Gemisch von normalen und assoziierten Molekülen. Deshalb sind die nach beiden Methoden ermittelten Durchschnittsmolekulargewichte der Säuren 1, 2 u. 3 wesentlich höher als die der polymeranalogen Ester. Dadurch ist ein weiterer Beweis dafür geliefert, daß die niederkondensierten Säuren in Lösung assoziiert sind, und daß infolge von Assoziationen die Unstimmigkeiten der Tab. 2 u. 3 zu erklären sind. Nur bei der Säure 4, die praktisch nicht assoziiert ist, sind die Durchschnittsmolekulargewichte der Säuren und Ester innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen (Tab. 24).

[1]) Dieser Ausdruck wurde von W. Kern vorgeschlagen; vgl. seine Arbeit in Houwink's „Kunststoffe", Akadem. Verlagsgesellschaft 1938, S. 35.

Tabelle 24

Vergleich der kryoskopischen und viscosimetrischen Durchschnittsmolekulargewichte von Polyoxyundecansäuren mit jenen ihrer kettenanalogen Methylester

Nr. der Produkte	DM kryoskopisch in β-Methylnaphthalin		DM viscosimetrisch in Benzol bei 20°	
	Säure	Methylester	Säure	Methylester
1 S und 1 M	1150	620	1100	740
2 S und 2 M	1480	790	1480	1120
3 S und 3 M	1820	1240	1930	1540
4 S und 4 M	5250	4000	5050	5050

Man sollte erwarten, daß das mittlere Molekulargewicht der Methylester (kryoskopisch bestimmt oder aus dem Methoxylgehalt errechnet) das gleiche ist wie das viscosimetrische. Dies ist bei den Produkten 1, 2 und 3 nicht der Fall, sondern dort ist das letztere höher als das erstere. Vgl. Tab. 25.

Tabelle 25

Durchschnittsmolekulargewichte von unfraktionierten methylierten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	Kondensationsgrad	Kettengliederzahl n aus OCH_3-Gehalt	DM aus OCH_3-Gehalt	DM kryoskopisch in β-Methylnaphthalin	DM viscosim.
1 M	3	37	570	620	740
2 M	4	49	750	790	1120
3 M	7	77	1180	1240	1540
4 M	27	328	5050	4000	5050

Die Unstimmigkeit ist darauf zurückzuführen, daß die Methylester ein stark polymolekulares Gemisch darstellen; denn das polymolekulare Gemisch dieser Säuren läßt sich, wie in einem früheren Abschnitt[1]) auseinandergesetzt, durch Fraktionieren nicht in einheitlichere Fraktionen zerlegen. Infolge der Polymolekularität der Ester ist das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht höher als das mittlere Molekulargewicht, das nach der kryoskopischen oder Endgruppen-Methode bestimmt wird, falls man das erste mit der bei einheitlichen Stoffen ermittelten Konstanten berechnet. Auf diesen Unterschied zwischen

[1]) Vgl. S. 299.

dem viscosimetrischen und mittleren Molekulargewicht wurde schon mehrfach hingewiesen[1]).

C. Fraktionierte Methylester der Polyoxyundecansäuren

1. Darstellung der Produkte

Um aus dem stark polymolekularen Gemisch der Methylester 1, 2 und 3 Produkte von möglichst einheitlicher Kettenlänge herzustellen, wurden die Produkte aus heißem Aceton mehrfach fraktioniert krystallisiert. Von Ester 1 M und 3 M wurde eine mittlere Fraktion weiter untersucht (1_1 M, 3_1 M), von dem Ester 2 M wurden zwei Fraktionen hergestellt (2_1 M und 2_2 M). Auch diese Ester haben nach folgenden Analysen die erwartete Zusammensetzung.

Tabelle 26
Analysen der fraktionierten Methylester

Nr. des Produktes	DM	Bruttoformel	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
1_1 M	700	$(C_{11}H_{20}O_2)_4 \cdot CH_3OH$	70,08	70,25	10,85	11,02
2_1 M	1390	$(C_{11}H_{20}O_2)_7 \cdot CH_3OH$	70,85	70,86	10,73	10,98
3_1 M	1800	$(C_{11}H_{20}O_2)_9 \cdot CH_3OH$	71,37	71,12	11,25	10,97
2_2 M	2380	$(C_{11}H_{20}O_2)_{13} \cdot CH_3OH$	71,23	71,34	10,88	10,97

Der Ester 4 M wurde durch Fraktionieren nicht weiter zerlegt; denn die relativ hochmolekulare Säure 4 ist schon nach mehrfachem Fraktionieren relativ einheitlich, da ja assoziierte Moleküle praktisch hier nicht vorliegen, und darum ist auch der Ester 4 M relativ einheitlich.

2. Molekulargewichtsbestimmungen an den fraktionierten Methylestern

Das Molekulargewicht der Ester wurde einmal nach der Endgruppenmethode durch Bestimmung des Methoxylgehalts ermittelt.

Tabelle 27
Methoxylbestimmungen nach Zeisel der fraktionierten Methylester

Substanz	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH_3	DM
1_1 M	4,014	1,355	4,46	700
2_1 M	11,380	1,920	2,23	1390
3_1 M	13,460	1,840	1,75	1800
	17,145	2,280	1,75	
2_2 M	14,520	1,440	1,31	2380

[1]) W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1439 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 32, 27 (1936).

Das Molekulargewicht wurde weiter nach der kryoskopischen Methode in β-Methylnaphthalin ermittelt.

Tabelle 28

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung an fraktionierten Polyoxyundecansäure-Methylestern in β-Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	%-Gehalt der Lösung	Δt	DM	DM mittel
1_1 M	0,0378	26,0	0,142	0,021	710	710
	0,153	26,0	0,59	0,087	710	
2_1 M	0,0663	27,4	0,238	0,017	1500	1470
	0,217	27,4	0,790	0,058	1430	
	0,346	26,6	1,15	0,089	1530	
3_1 M	0,295	28,2	1,05	0,059	1860	1770
	0,614	28,2	2,18	0,137	1670	
2_2 M	0,184	27,9	0,65	0,027	2560	2340
	0,273	27,9	0,98	0,045	2280	
	0,343	27,9	0,24	0,059	2200	

Schließlich wurden Viscositätsmessungen in Benzol bei 20° und 60° an den Estern ausgeführt. Die Temperaturabhängigkeit hat dieselbe Größe wie die bei homöopolaren Verbindungen. Aus den Viscositätszahlen bei 20° wurde die Kettengliederzahl und daraus das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht bestimmt.

Tabelle 29

Viscositätsmessungen an fraktionierten Polyoxyundecansäure-Methylestern in Benzol bei 20° und 60° C.

Fraktion	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	Kettengliederzahl n viscosim.	DM	η_{sp} bei 60°	$\frac{\eta_{sp}\ 60°}{\eta_{sp}\ 20°}$
1_1 M	22,04	0,102	4,6	50	770	0,0925	0,91
2_1 M	14,28	0,113	7,9	85	1320	0,105	0,93
3_1 M	9,84	0,100	10,1	109	1670	0,091	0,91
2_2 M	7,23	0,084	11,6	125	2000	0,078	0,93

3. Ergebnisse

Bei diesen fraktionierten Methylestern stimmt das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht mit dem mittleren,

wie es nach der kryoskopischen und der Endgruppenmethode ermittelt wurde, innerhalb der Fehlergrenzen überein (vgl. Tab. 30).

Tabelle 30

Durchschnittsmolekulargewichte fraktionierter Methylester von ω-Oxyundecansäure-Polyestern nach verschiedenen Methoden

Nr. des Produktes	Kondensationsgrad	Kettengliederzahl n aus OCH_3-Gehalt	DM aus OCH_3-Gehalt	DM kryoskopisch	DM viscosim.
1_1 M	4	45	700	710	770
2_1 M	7	90	1390	1470	1320
3_1 M	9	117	1800	1770	1670
2_2 M	13	154	2380	2340	2000
4 M	27	328	5050	4000	5050

D. Acetylderivate der fraktionierten Methylester von Polyoxyundecansäuren

1. Darstellung der Verbindungen

Ein endgültiger Beweis dafür, daß die untersuchten Polyester aus Fadenmolekülen bestehen, ist nur dann geliefert[1]), wenn das Molekulargewicht dieser Fadenmoleküle nicht nur durch Ermittlung der einen, sondern auch der anderen charakteristischen Endgruppe bestimmt ist. Dann sind Verzweigungen in den Makromolekülen ausgeschlossen. Die zweite Endgruppe der Methylester der Polyoxyundecansäuren ist eine primäre alkoholische Hydroxylgruppe. Um diese zu bestimmen, wurde sie unter Bedingungen verestert, bei denen eine Spaltung der Esterbindungen in der Kette nicht eintreten kann. Wir ließen Essigsäure-Anhydrid bei Gegenwart von Pyridin auf eine Reihe von Methylestern einwirken und zwar auf die Produkte 2_1 M und 2_2 M und 4 M. Dabei tritt Umsetzung nach folgender Formel ein[2]).

$$HO(CH_2)_{10}COO(CH_2)_{10}COO(CH_2)_{10}COOCH_3$$
$$\longrightarrow CH_3COO(CH_2)_{10}COO(CH_2)_{10}COO(CH_2)_{10}COOCH_3$$

Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch zum Aufarbeiten in Eiswasser eingegossen und so der Über-

[1]) Vgl. S. 285—286.

[2]) Die Darstellung der Acetylprodukte ist bei H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940), kurz beschrieben.

schuß an Essigsäureanhydrid zerstört. Die ausgeschiedenen Acetate wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen i. V. in Benzol gelöst, filtriert und durch Verdampfen i. V. gewonnen. Diese Acetate wurden nicht weiter durch Umkrystallisieren gereinigt, um bei diesen immer noch nicht völlig einheitlichen Produkten eine Fraktionierung zu vermeiden; es wäre dann nicht mehr möglich, festzustellen, ob die Acetylierung kettenanalog verläuft.

Tabelle 31

Analysen der acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylester

Nr. des Produktes	DM	Bruttoformel	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
2_1 MA	1400	$(C_{11}H_{20}O_2)_7C_3H_6O_2$	70,63	70,42	10,98	10,80
2_2 MA	2400	$(C_{11}H_{20}O_2)_{13}C_3H_6O_2$	70,71	70,98	10,59	10,86
4 MA	5000	$(C_{11}H_{20}O_2)_{27}C_3H_6O_2$	71,20	71,37	10,87	10,79

2. Molekulargewichtsbestimmungen der Acetate

Das Molekulargewicht der Acetate wurde durch Endgruppenbestimmung ermittelt und zwar durch Bestimmung des Methoxylgehaltes und durch Bestimmung des Acetylgehaltes.

Tabelle 32

Methoxylbestimmungen an unverzweigten acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH_3	DM
2_1 MA	9,312	1,59	2,26	1370
2_2 MA	11,736	1,31	1,48	2100
4 MA	25,690	1,10	$0{,}56_5$	5500

Tabelle 33[1])

Acetylbestimmungen an unverzweigten acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	ccm $\frac{n}{100}$ NaOH	% Acetyl	DM
2_1 MA	7,385	0,57	3,32	1300
2_2 MA	7,650	0,41	2,30	1870
4 MA	25,55	0,52	0,87	4950
	25,54	0,50	0,84	5100

[1]) Über die Ausführung solcher genauen Acetylbestimmungen wird Herr Dr. S. Kautz an anderer Stelle berichten.

Das Durchschnittsmolekulargewicht wurde weiter nach der viscosimetrischen Methode ermittelt[1]). Aus der Viscositätszahl wurde dabei mit der $K_{äqu}$-Konstante $0{,}93 . 10^{-4}$ die Kettengliederzahl berechnet und aus dieser durch Multiplikation mit dem Kettenäquivalentgewicht (15,4) das Durchschnittsmolekulargewicht ermittelt.

Tabelle 34

Viscositätsmessungen an acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern in Benzol bei 20° C

Nr. des Produktes	$c_{g/Liter}$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c . 10^3$	Kettengliederzahl n viscosim.	DM
2_1 MA	11,8	0,095	8,05	87	1340
2_2 MA	9,02	0,103	11,4	123	1900
	9,40	0,106	11,3	121	1870
4 MA	2,83	0,089	31,3	340	5200

3. Ergebnisse

Führt man die Methylester der Polyoxyundecansäure, die noch eine freie Hydroxylgruppe an dem einen Ende besitzen, durch Behandeln mit Essigsäure-Anhydrid bei Gegenwart von Pyridin in ihre Acetate über, so bleibt dabei die Kettenlänge des Moleküls unverändert; die Methylester sind also in kettenanaloge Acetate übergeführt worden. Dies geht daraus hervor, daß die aus den Methoxylgehalten berechneten Molekulargewichte und die Viscositätszahlen vor und nach dem Acetylieren dieselben geblieben sind (vgl. Tab. 35).

Tabelle 35

Überführung der Methylester der Polyoxyundecansäure in kettenanaloge Acetate

Nr. des Produktes	DM der Methylester aus OCH_3-Gehalt vor dem Acetylieren	DM d. acetyliert. aus OCH_3-Gehalt nach dem Acetylieren	$\frac{\eta_{sp}}{c} . 10^3$ v. d. Acetyl.	$\frac{\eta_{sp}}{c} . 10^3$ n. d. Acetyl.
2_1 M u. 2_1 MA	1390	1370	7,9	8,05
2_2 M u. 2_2 MA	2380	2100	11,6	11,2
4 M u. 4 MA	5000	5500	30,5	31,3

[1]) Von der Bestimmung des kryoskopischen Molekulargewichtes sahen wir bei diesen Produkten ab, da man brauchbare Durchschnittswerte nur dann erhält, wenn eine größere Reihe von Bestimmungen durchgeführt werden kann. Dazu reichte das vorhandene Material nicht aus.

In der Tab. 36 sind die Durchschnittsmolekulargewichte der Polyester und ihrer Derivate zusammengestellt, soweit die Verbindungen durch Fraktionieren relativ einheitlich gewonnen werden konnten.

Tabelle 36

Durchschnittsmolekulargewichte von fraktionierten unverzweigten Polyoxyundecansäuren, deren Methylester und Acetaten: kryoskopisch, nach der Endgruppenmethode und viscosimetrisch

Nr. des Produktes	Kettenglieder zahl n viscosim.	DM kryoskopisch	DM durch Titration	DM aus OCH_3-Gehalt	DM a. Acetylgehalt	DM viscosimetrisch
2_1 M	86	1470	—	1390	—	1320
2_1 MA	88	—	—	1530	1300	1340
2_2 M	130	2340	—	2380	—	2000
2_2 MA	128	—	—	2100	1870	1970
4 S	328	5250	4900	—	—	5050
4 M	328	4000	—	5050	—	5050
4 MA	338	—	—	5500	5100 4950	5200

Die Durchschnittsmolekulargewichte, die durch Ermittlung des Carboxylgehaltes erhalten wurden (durch Titration oder durch Bestimmung des Methoxylgehaltes) stimmen mit den Durchschnittsmolekulargewichten überein, die sich durch Ermittlung der alkoholischen Endgruppe (aus dem Acetylgehalt) ergeben. Damit ist der Beweis geliefert, daß diese Polyester aus langgestreckten Fadenmolekülen bestehen, deren Bau auf S. 288 angeführt ist; denn nur bei Fadenmolekülen können, wie gesagt, beide Methoden gleiche Molekulargewichte ergeben. Die Endgruppenmethode liefert annähernd übereinstimmende Ergebnisse mit der kryoskopischen Methode. Mit diesen nach mehreren Methoden erhaltenen mittleren Molekulargewichten stimmt das viscosimetrische Molekulargewicht überein. Bei diesen fraktionierten Produkten kann man also mittels der bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen ermittelten $K_{\text{äqu}}$-Konstanten die Durchschnittsmolekulargewichte aus den Viscositätszahlen berechnen. Damit ist der Beweis geliefert, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle

bei diesen Polyestern bis zu einer Kettengliederzahl von 330 Gültigkeit besitzt.

V. Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Kettenmolekülen[1])

A. Säuren und deren Methylester

1. Darstellung

Im vorigen Abschnitt wurden nur Polyoxyundecansäuren und ihre Derivate bis zu einem Molekulargewicht von 5000 untersucht. Durch Erhitzen von Oxysäuren auf höhere Temperatur unter sorgfältiger Entfernung des Wassers im Hochvakuum erhielten Carothers und F. J. van Natta[2]) Polyester vom Molekulargewicht 10000—25000. Diese werden als Super-Polyester bezeichnet. Sie sind zum Unterschied von den Polyestern zur Faserbildung befähigt. An solchen Super-Polyestern der Polyoxydecansäure wurden von Kraemer und van Natta die im zweiten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen ausgeführt[3]).

Um Super-Polyester der Polyoxyundecansäure herzustellen, erhitzten wir die Oxyundecansäure im Hochvakuum 1—2 Tage auf 240° unter Durchleitung eines ganz schwachen Stickstoffstroms. Wie sich später zeigte, enthält das so hergestellte Produkt keine einfachen Fadenmoleküle wie die von Kraemer und van Natta untersuchten Super-Polyester der Oxydecansäure; vielmehr sind infolge von Nebenreaktionen hauptsächlich die höhermolekularen Ester verzweigt. Der nicht glatte Verlauf der Umsetzung läßt sich schon daran erkennen, daß bei der Kondensation nicht nur Wasser abgespalten wird, sondern in geringer Menge auch eine leicht flüchtige, ölige Substanz, die nicht näher untersucht wurde. Da Carothers und van Natta ihre Super-Polyester in Pyrexglas hergestellt hatten, so vermuteten wir, daß die Nebenreaktionen durch den Alkaligehalt des Glases verursacht seien, und führten eine zweite Darstellung in einem Quarzkolben unter denselben Bedingungen durch; doch das Ergebnis war dasselbe wie beim ersten Versuch. Der eine so gewonnene Super-Polyester wurde als Säure fraktioniert und zwei mittlere Fraktionen weiter untersucht (6_2 S und 6_3 S). Um auch die niedermolekularen Anteile der Polyester abtrennen zu können, die nicht als Einzelmoleküle, sondern als assoziierte Moleküle vorliegen, wurde eine größere Menge eines zweiten Super-Polyesters mit Diazomethan nach dem beschriebenen Verfahren[4]) in den Methylester übergeführt und dieser in 7 Fraktionen zerlegt (5_1 M—5_7 M).

[1]) Die unverzweigten Makromoleküle werden als Fadenmoleküle bezeichnet, die langgestreckten verzweigten als Kettenmoleküle.

[2]) W. K. Carothers u. F. J. van Natta. J. Amer. chem. Soc. 55, 4714 (1933).

[3]) Vgl. S. 288—294. [4]) Vgl. S. 306.

Tabelle 37

Analysen von verzweigten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Prod.	Bruttoformel	DM	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
6_2 S	$(C_{11}H_{20}O_2)_{76} \cdot H_2O$	17 000	71,64	71,62	11,10	10,95
6_3 S	$(C_{11}H_{20}O_2)_{42} \cdot H_2O$	8 000	71,53	71,52	11,06	10,96

Tabelle 38

Analysen der verzweigten Polyoxyundecansäure-Methylester

Nr. des Prod.	Bruttoformel	DM	% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
5_1 M	$(C_{11}H_{20}O_2)_{210} \cdot CH_3OH$	39 000	71,08	71,70	11,22	10,95
5_2 M	$(C_{11}H_{20}O_2)_{120} \cdot CH_3OH$	22 000	71,70	71,65	10,71	10,95
5_3 M	$(C_{11}H_{20}O_2)_{114} \cdot CH_3OH$	21 000	71,28	71,62	10,82	10,95
5_4 M	$(C_{11}H_{20}O_2)_{109} \cdot CH_3OH$	20 000	71,92	71,62	11,13	10,95
5_5 M	$(C_{11}H_{20}O_2)_{68} \cdot CH_3OH$	12 500	72,30	71,59	10,73	10,95
5_6 M	$(C_{11}H_{20}O_2)_{38} \cdot CH_3OH$	7 000	71,52	71,52	11,25	10,96
5_7 M	$(C_{11}H_{20}O_2)_{16} \cdot CH_3OH$	3 000	71,00	71,30	10,85	10,92

2. Molekulargewichtsbestimmungen

Das Molekulargewicht der beiden Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Ketten wurde durch Titration bestimmt.

Tabelle 39

Titrimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an verzweigten Polyoxyundecansäuren mit methylalkoholischer NaOH

Nr. des Produktes	Einwaage in g	Titer der NaOH	ccm NaOH	DM	DM Durchschnitt
5 S	0,742	0,0180	2,80	14 700	14 000
	1,050	0,0228	3,05	15 000	
	1,129	0,0210	4,10	13 000	
	1,018	0,0210	3,70	13 000	
	0,990	0,0210	3,50	13 500	
6_2 S	0,674	0,0228	1,80	17 000	17 000
	0,754	0,0228	1,80	18 500	
	1,019	0,0228	2,65	17 000	
	0,701	0,0100	4,20	17 000	
6_3 S	0,575	0,0100	7,10	8 100	8 000
	0,603	0,0100	7,60	8 000	

Ferner wurde der Methoxylgehalt der Methylester dieser verzweigten Polyoxyundecansäuren nach Zeisel ermittelt.

Tabelle 40

Methoxylgehalt der verzweigten Polyoxyundecansäure-Methylester

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH_3	DM
5 M	74,57	1,25	0,221	14 000
5_1 M	66,61	0,400	0,079	39 000
5_2 M	63,09	0,670	0,140	22 000
	45,07	0,470	0,138	
5_3 M	55,78	0,610	0,144	21 000
5_4 M	37,67	0,420	0,15	20 000
5_5 M	36,47	0,675	0,25	12 400
	29,40	0,550	0,25	
5_6 M	30,56	1,01	0,44	7 000
5_7 M	35,63	2,83	1,05	3 000
6_2 M	49,00	0,72	0,19	16 500
6_3 M	42,69	1,29	0,40	7 750

Nach der kryoskopischen Methode in Methylnaphthalin wurde nur das Molekulargewicht der niedersten Fraktion der Methylester bestimmt.

Tabelle 41

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an der niedersten Fraktion eines verzweigten Polyoxyundecansäure-Methylesters in β-Methylnaphthalin

Nr. des Produktes	Substanz in g	Lösungsmittel in g	% Gehalt der Lösung	Δt	DM	DM Mittel
5_7 M	0,1336	27,1	0,495	0,017	3000	3100
	0,231		0,850	0,028	3200	

Das Molekulargewicht der hochmolekularen Produkte über 10000 konnte unter Verwendung von geeigneten Membranen[1]) nach der osmotischen Methode bestimmt werden. Es wurde dazu die von G. V. Schulz konstruierte Zelle benutzt[2]). Wie bei allen linearmakromolekularen Stoffen[3]) sind die p/c-Werte nicht konstant, sondern nehmen mit steigender Konzentration

[1]) Ultrazella-Filter Feinst der Membran-Filter-Gesellsch. Göttingen.

[2]) G. V. Schulz, Z. angew. Chem. **49**, 863 (1936).

[3]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).

zu. Zur Berechnung des Molekulargewichtes wurden durch graphische Extrapolation die $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte ermittelt und aus diesen wurde das Molekulargewicht berechnet[1]).

Tabelle 42

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform ($t = 27°$ C) an verzweigten Polyoxyundecansäuren und Methylestern

Nr. des Produktes	$c_{g/Liter}$	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$\lim_{c \to 0} p/c \cdot 10^3$	DM
5_1 M	2,5	2,43	0,97	0,70	35 000
	5,0	6,04	1,20		
	10,0	17,4	1,74		
5_2 M	2,5	3,15	1,26	1,04	23 600
	5,0	7,50	1,50		
	10,0	19,60	1,96		
6_2 S	2,5	4,0	1,6	1,3	19 000
	5,0	9,5	1,9		
	10,0	25,0	2,5		
6_3 S	2,5	6,3	2,5	2,4	10 000
	5,0	14,6	2,9		
	10,0	35,0	3,5		

An den Polyoxyundecansäuren mit verzweigten Ketten und deren Methylester wurden Viscositätsmessungen bei 20° und 60° ausgeführt, ebenso wurde die Temperaturabhängigkeit bestimmt. Letztere ist im Durchschnitt 0,9, hat also denselben Betrag wie bei den Polyoxyundecansäuren mit unverzweigten Ketten[2]). Aus den Viscositätszahlen bei 20° wurden die Kettengliederzahl und das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht bestimmt.

Tabelle 43

Viscositätsmessungen an verzweigten Polyoxyundecansäuren

Nr. des Produktes	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$ bei 20°	Kettengliederzahl n viscosim.	DM
6_2 S	2,00	0,111	55,0	590	9150
6_3 S	6,30	0,226	35,8	386	5950

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

[2]) Es wurde deshalb davon abgesehen, diese Resultate der Viscositätsmessungen in der Tabelle anzuführen.

Tabelle 44

Viscositätsmessungen an Methylestern von Polyoxyundecansäuren mit verzweigter Kette

Nr. des Produktes	$c_{g/Liter}$	η_{sp} bei 20°	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$	Kettengliederzahl n viscosim.	DM
6_2 M	2,38	0,138	57,0	610	9 400
	2,10	0,121	57,5		
6_3 M	3,72	0,127	34,1	368	5 700
5_1 M	0,77	0,062	82	880	13 500
	1,00	0,084	84		
	1,34	0,109	80		
5_2 M	1,53	0,108	71	765	11 800
	1,72	0,122	71		
5_3 M	0,63	0,044	70	740	11 500
	1,60	0,110	69		
	1,66	0,115	69		
5_4 M	1,21	0,069	57	620	9 600
	1,54	0,089	58		
5_5 M	1,66	0,058	35	278	5 800
5_6 M	7,11	0,167	23,5	254	3 900
5_7 M	9,34	0,121	13,0	140	2 100

3. Ergebnis der Messungen an verzweigten Polyoxyundecansäuren und deren Methylester

Die Super-Polyester mit verzweigten Ketten werden beim Behandeln mit Diazomethan genau so wie die Polyester mit unverzweigten Ketten in kettenanaloge Methylester übergeführt. Das durch Titration der Säuren erhaltene mittlere Molekulargewicht stimmt mit dem aus dem Methoxylgehalt berechneten der Methylester überein. Ferner sind die Viscositätszahlen und damit die viscosimetrischen Molekulargewichte der Ester innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen (vgl. Tab. 45).

Tabelle 45

Kettenanaloge Umsetzung von verzweigten Polyoxyundecansäuren in deren Methylester

Nr. des Produktes	DM durch Titration	DM aus OCH_3-Gehalt	DM viscosim. der Säure	DM viscosim. des Esters
5 S und 5 M	14 000	14 000	10 300	10 300
6_2 S und 6_2 M	17 000	16 500	9 150	9 400
6_3 S und 6_3 M	8 000	7 750	5 950	5 700

In Tab. 46 sind die nach verschiedenen Methoden erhaltenen mittleren Molekulargewichte der verschiedenen Säuren und ihrer Ester zusammengestellt. Danach stimmen die durch Endgruppenbestimmung, also durch Titration der Säuren und durch Ermittlung des Methoxylgehaltes des Esters mit dem osmotisch gemessenen ungefähr überein. Dagegen ist das viscosimetrische Molekulargewicht viel niedriger als das mittlere. Diese Abweichung des viscosimetrischen Molekulargewichts kann nicht durch eine starke Uneinheitlichkeit der Produkte verursacht sein; denn dann wäre das viscosimetrische Molekulargewicht höher als das mittlere. Außerdem wurden diese Produkte sorgfältig fraktioniert, sind also relativ einheitlich.

Tabelle 46

Durchschnittsmolekulargewicht der Fraktionen einer verzweigten Polyoxyundecansäure und deren Methylester

Nr. des Produktes	Kettengliederzahl n viscosim.	DM d. Säure osmot.	DM d. Säure titrim.	DM aus OCH_3-Gehalt	DM viscosim.	DM aus OCH_3-Gehalt[1]) / DM viscosim.
6_2 S u. 6_2 M	1230	19 000	17 000	16 500	9400	1,75
6_3 S u. 6_3 M	650	10 000	8 000	7 750	5700	1,4

Dieses Ergebnis bestätigte sich durch weiteres Versuchsmaterial. Bei den 7 Fraktionen eines methylierten Super-Polyesters (5_1 M—5_7 M) ist ebenfalls das mittlere Molekulargewicht (osmotisch oder kryoskopisch bestimmt) identisch mit dem aus dem Methoxylgehalt berechneten[2]). Das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht dagegen ist bei allen diesen Produkten kleiner als das mittlere (vgl. Tab. 47).

Aus den Versuchen der Tab. 46 und 47 zogen wir anfänglich den Schluß, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle bei diesen Produkten nicht gültig sei. Da das chemische Molekulargewicht (aus dem Methoxylgehalt bzw. durch Titration erhalten) bei diesen Polyestern mit dem osmotischen oder kryoskopischen Molekulargewicht übereinstimmt, nahmen

[1]) = Verzweigungsgrad, vgl. S. 331.

[2]) Das mittlere Molekulargewicht nach der physikalischen Methode wurde nicht bei allen Produkten ermittelt.

Tabelle 47

Durchschnittsmolekulargewicht der Fraktionen einer verzweigten methylierten Polyoxyundecansäure

Nr. des Produktes	Kettengliederzahl n osmot.	DM osmot. bzw. kryoskopisch	DM aus OCH_3-Gehalt	DM viscosim.	DM aus OCH_3-Gehalt[1]) / DM viscosim.
5_1 M	2300	35 000	39 000	13 500	2,9
5_2 M	1530	23 600	22 000	11 800	1,9
5_3 M	1360	—	21 000	11 500	1,8
5_4 M	1300	—	20 000	9 600	2,1
5_5 M	810	—	12 500	5 800	2,2
5_6 M	455	—	7 000	3 900	1,8
5_7 M	200	3 100	3 000	2 100	1,4

wir an, daß in denselben unverzweigte Fadenmoleküle vorliegen. Nach diesem Ergebnis schien also die Viscositätszahl nicht proportional der Kettenlänge anzusteigen, sondern langsamer, wie aus folgender Abb. 1 hervorgeht.

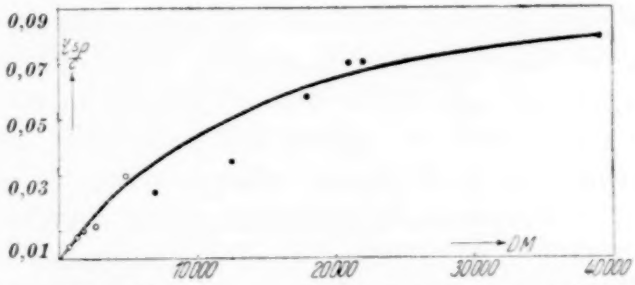


Abb. 1. Viscositätszahlen η_{sp}/c in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht DM bei fraktionierten Polyoxyundecansäure-Methylestern
○ Fraktionierter Polyester ● Fraktionierte Super-Polyester

Dieses Ergebnis stimmt mit den bei synthetischen Polyvinylderivaten erhaltenen Ergebnissen überein; denn auch bei den Polyvinylchloriden[2]), den Polyacrylestern, Polymethacrylestern und Polyvinylacetaten[3]) besteht ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den Viscositätszahlen und dem Durchschnittsmolekulargewicht bzw. dem Durchschnittspolymerisationsgrad, wie aus dem Vergleich der Abb. 1 und 2 hervorgeht.

[1]) = Verzweigungsgrad vgl. S. 331.

[2]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

[3]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

Die genaue Untersuchung der Super-Polyester führt aber zu einem anderen Ergebnis, nämlich zu dem, daß die Ab-

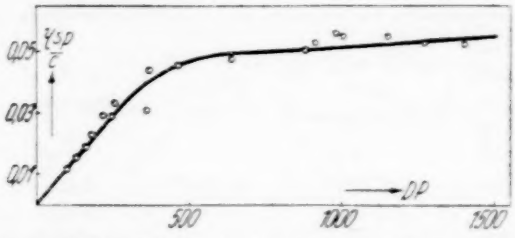


Abb. 2. Viscositätszahl η_{sp}/c in Abhängigkeit vom mittleren Polymerisationsgrad DP bei Polyvinylchloriden

weichungen vom Viscositätsgesetz darauf zurückzuführen sind, daß hier verzweigte Kettenmoleküle, statt unverzweigte Fadenmoleküle vorliegen.

B. Acetylderivate der methylierten verzweigten Polyester

1. Darstellung und Molekulargewichtsbestimmungen der Acetylderivate

Um die im vorigen Abschnitt beschriebenen Super-Polyester vollständig zu charakterisieren, wurde nicht nur der Gehalt an der einen Endgruppe durch Methoxylbestimmungen ermittelt, sondern es wurde auch die andere Endgruppe, die alkoholische Hydroxylgruppe durch Einführen eines Acetylrestes charakterisiert und der Acetylgehalt bestimmt. Dazu wurden von den in den Tab. 46 und 47 beschriebenen 4 Methylester der Super-Polyester mit einem Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und Pyridin behandelt[1]). An diesen Acetylderivaten wurde der Gehalt an Methoxylgruppen bestimmt (vgl. Tab. 49); derselbe hat sich bei der Acetylierung nicht geändert[2]).

Es wurde weiter der Acetylgehalt ermittelt[3]). Dieser ist wesentlich höher als er den Produkten von einem Durchschnittsmolekulargewicht, wie es sich aus den Methoxylgehalten

---

[1]) Über die Versuchsbedingungen und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches vgl. S. 313.

[2]) Die Änderung des Molekulargewichtes durch Einführung von Acetylgruppen kann bei diesem sehr hochmolekularen Produkte vernachlässigt werden.

[3]) Über die Bestimmung des Acetylgehaltes wird an anderer Stelle von S. Kautz berichtet werden. Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 154 (1940).

Tabelle 49

Methoxylbestimmungen an verzweigten, acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	Einwaage in mg	AgJ in mg	% OCH_3 gef.	% OCH_3 ber. aus Acetylgehalt	DM
6_3 MA	23,83	0,70	0,39	0,58	8 000
6_2 MA	35,84	0,53	$0,19_5$	0,39	16 000
5_2 MA	44,61	0,49	$0,14_5$	0,32	21 400
5_1 MA	48,19	0,35	0,096	0,26	32 000

errechnet, zukommen sollte. Berechnet man aus diesem Acetylgehalt das Durchschnittsmolekulargewicht, so ist es wesentlich niedriger als das aus dem Methoxylgehalt gefundene (vgl. Tab. 50).

Tabelle 50

Acetylbestimmungen an verzweigten, acetylierten Polyoxyundecansäure-Methylestern

Nr. des Produktes	DM aus OCH_3-Gehalt	Einwaage in mg	ccm n/100-NaOH	% Acetyl		DM aus Acetylgehalt
				gef.	ber. aus OCH_3-Geh.	
6_3 MA	8 000	21,32	0,40	0,81	0,54	5 300
		17,21	0,35	0,87		4 950
6_2 MA	16 000	32,74	0,37	0,49	0,34	8 800
		25,29	0,35	0,59		7 300
5_2 MA	21 400	42,12	0,43	0,44	0,20	9 800
5_1 MA	32 000	40,76	0,34	0,36	0,13	12 000

Diese vier acetylierten Ester wurden weiter durch Bestimmung ihrer Viscositätszahl charakterisiert und daraus das viscosimetrische Durchschnittsmolekulargewicht berechnet.

Tabelle 51

Viscositätsmessungen an fraktionierten, acetylierten Methylestern von verzweigten Polyoxyundecansäuren in Benzol bei 20°

Nr. des Produktes	$c_{g/Liter}$	η_{sp}	$\eta_{sp}/c \cdot 10^3$	Kettengliederzahl n viscosim.	DM
6_3 MA	3,88	0,129	33,3	360	5 550
6_2 MA	2,62	0,144	55,0	590	9 100
5_1 MA	1,27	0,089	70,0	750	11 500
5_2 MA	0,92	0,080	87,0	940	14 400

Ergebnisse

Die methylierten Super-Polyester werden in kettenanaloge Acetylderivate übergeführt. Dies geht aus einem Vergleich der Viscositätszahlen vor und nach der Acetylierung hervor, die bei analogen Produkten innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen sind (vgl. Tab. 52).

Tabelle 52

Kettenanaloge Umsetzung der methylierten Polyoxyundecansäuren in ihre Acetate

Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch des Methylesters	DM viscosimetrisch des acetylierten Methylesters
6_3 M und 6_3 MA	5 600	5 600
6_2 M und 6_2 MA	9 500	9 300
5_2 M und 5_2 MA	11 800	11 500
5_1 M und 5_1 MA	13 500	13 400

Wenn die Moleküle dieser Super-Polyester fadenförmig und unverzweigt wären, so müßten ihre aus dem Acetylgehalt errechneten Durchschnittsmolekulargewichte mit den aus dem Methoxylgehalt bzw. durch Titration ermittelten übereinstimmen, und beide „Endgruppenmolekulargewichte" müßten weiter mit den osmotischen mittleren Molekulargewichten identisch sein. Tatsächlich ist aber das erstere wesentlich kleiner als das letztere (vgl. Tab. 53.)

Tabelle 53

Durchschnittsmolekulargewichte von fraktionierten verzweigten Polyoxyundecansäuren, deren Methylestern und Acetaten; osmotisch nach der Endgruppenmethode und viscosimetrisch

Nr. des Produktes	Kettenglieder-zahl n osmot.	DM osmot.	DM durch Titration	DM aus OCH_3-Gehalt	DM aus Acetyl-gehalt	DM vis-cosim.	DM aus OCH_3-Gehalt*) / DM viscosim.
6_3 S	650	10 000	8 000	—	—	5 900	1,7
6_3 M	—	—	—	7 750	—	5 600	—
6_3 MA	—	—	—	8 000	5 150	5 600	—
6_2 S	1230	19 000	17 000	—	—	9 100	2,1
6_2 M	—	—	—	16 500	—	9 500	—
6_2 MA	—	—	—	16 000	8 200	9 300	—
5_2 M	1560	23 300	—	22 000	—	11 800	1,95
5_2 MA	—	—	—	21 400	9 800	11 500	—
5_1 M	2280	35 000	—	39 000	—	13 500	—
5_1 MA	—	—	—	32 000	12 000	13 400	2,6

*) = Verzweigungsgrad

Damit ist nachgewiesen, daß die Super-Polyester nicht wie die bei niederer Temperatur hergestellten Polyester entsprechend der auf S. 288 angegebenen Formel gebaut, sondern kompliziert zusammengesetzt sind.

Um den hohen Acetylgehalt dieser Super-Polyester zu erklären, lag anfangs die Annahme nahe, daß 2 Moleküle der Oxyundecansäure oder auch 2 Moleküle von normalem Polyester sich derart umgesetzt haben, daß ihre Carboxylgruppen unter Anhydrid- oder Ketonbildung miteinander in Reaktion getreten sind. Durch solche Nebenreaktionen würden Moleküle mit endständigen alkoholischen Hydroxylgruppen entstehen. Letztere könnten wieder weiter mit Polyoxyundecansäuren unter Esterbildung reagieren. So könnten in den Super-Polyestern Gemische folgender Fadenmoleküle vorliegen.

I $$HO(CH_2)_{10}CO\left[O(CH_2)_{10}CO\right]_x O(CH_2)_{10}COOH$$

II $$HO(CH_2)_{10}CO\left[O(CH_2)_{10}CO\right]_{x'} O(CH_2)_{10}\overset{\overset{O}{\|}}{C}O\overset{\underset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{10}O\left[OC(CH_2)_{10}O\right]_{y'} OC(CH_2)_{10}OH$$

III $$HO(CH_2)_{10}CO\left[O(CH_2)_{10}CO\right]_{x''} O(CH_2)_{10}\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{10}O\left[OC(CH_2)_{10}O\right]_{y''} OC(CH_2)_{10}OH$$

Der Gehalt eines solchen Gemisches an endständigen Hydroxylgruppen ist wesentlich größer als an endständigen Carboxylgruppen.

Durch diese Annahme können aber nicht alle Resultate gedeutet werden. Läge ein derartiges Gemisch vor, dann müßte das aus dem Carboxylgehalt errechnete Durchschnittsmolekulargewicht kleiner sein als das nach der osmotischen Methode ermittelte. Tatsächlich stimmt aber dieses (durch Titration oder aus dem Methoxylgehalt der Methylester ermittelt) mit den osmotisch bestimmten Durchschnittsmolekulargewichten überein. Damit ist nachgewiesen, daß im Durchschnitt jedes Mol eine Carboxylgruppe enthält. Diese Feststellung führte, wie im vorigen Abschnitt erwähnt[1]), anfäng-

[1]) Vgl. S. 322.

lich zu der irrigen Vermutung, daß hier unverzweigte Fadenmoleküle vorlägen, für die das Viscositätsgesetz nicht gelte.

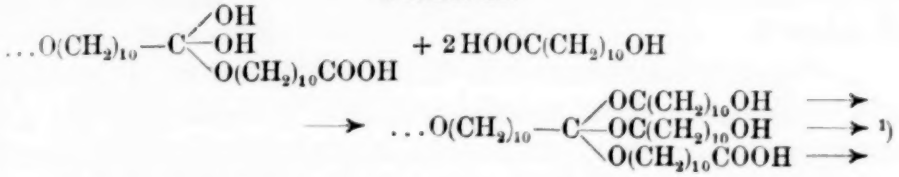
Wie vorsichtig man gerade im Gebiet der makromolekularen Chemie mit der Auswertung von Resultaten sein muß, ersieht man daraus, daß nach Tab. 53 die aus dem Acetylgehalt errechneten Durchschnittsmolekulargewichte mit den viscosimetrischen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Wenn man sich damit begnügt hätte, das „Endgruppenmolekulargewicht" der Super-Polyester aus dem Gehalt an Hydroxylgruppen zu ermitteln, so wäre man zu der Annahme gekommen, daß das so ermittelte chemische Molekulargewicht mit dem viscosimetrischen in guter Übereinstimmung steht. Ob diese Übereinstimmung eine zufällige oder im Bau der verzweigten Moleküle begründet ist, läßt sich erst nach weiteren Untersuchungen entscheiden.

Der hohe Acetylgehalt der Super-Polyester kann also nicht davon herrühren, daß ein Gemisch von verschiedenartig gebauten unverzweigten Fadenmolekülen vorliegt. In Makromolekülen des Polyesters, die pro Mol eine endständige Carboxylgruppe enthalten, können nur dann mehrere alkoholische Hydroxylgruppen auftreten, wenn die Kondensation zwischen Molekülen der Oxyundecansäure bzw. an Polyestern derart verläuft, daß Hydroxylgruppen erhalten bleiben, aber Carboxylgruppen dabei verschwinden. Es lassen sich dabei folgende Reaktionsmöglichkeiten in Betracht ziehen: Ein Molekül der Oxyundecansäure oder eines Polyesters kann mit einem zweiten Molekül derart reagieren, daß die Carboxylgruppe des einen Moleküls mit einer reaktionsfähigen CH_2-Gruppe eines zweiten in folgender Weise nach der Acetessigester-Kondensation sich umsetzt:

Formel I:

Eine andere mögliche Nebenreaktion ist die Umsetzung des primären Anlagerungsproduktes bei der Veresterung mit 2 Molekülen Oxysäure unter Bildung eines Orthoesterderivates. Letzteres wird voraussichtlich relativ beständig sein.

Formel II:



Wenn nach der einen oder der anderen Weise solche Nebenreaktionen erfolgen, dann führen diese zu verzweigten Molekülen; denn an den endständigen Hydroxylgruppen kann die Kondensation wieder von neuem einsetzen, so daß sich längere Seitenäste dabei ausbilden. Aus den weiteren Ausführungen ist anzunehmen, daß die Verzweigung eines Moleküls keine sehr starke ist; schätzungsweise tritt bei den höchstmolekularen Produkten auf 30—50 normale Kondensationen eine Nebenreaktion ein. Der Anteil der Verzweigungsstellen in den Molekülen ist derart gering, daß sie noch nicht direkt nachgewiesen werden konnten.

Es ist möglich, daß auch durch Umsetzung einer niedermolekularen Säure (z. B. der Palmitinsäure), mit einem niedermolekularen Alkohol (z. B. Cetylalkohol) bei 230° nicht nur Esterbildung erfolgt, sondern daß Nebenreaktionen verlaufen. Solche werden aber in der Regel nicht beachtet; denn wenn das gewünschte Hauptprodukt in guter Ausbeute entsteht, so wird man die Nebenprodukte, die in geringer Ausbeute sich bilden, meistens nicht weiter untersuchen. Diese lassen sich von dem Hauptreaktionsprodukt in der Regel durch Destillation oder Krystallisation abtrennen und verbleiben häufig als „Schmieren" im Destillationsrückstand oder in den Mutterlaugen. Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, daß in bezug auf die Auswirkung von Nebenreaktionen ein wesentlicher Unterschied zwischen der niedermolekularen und der makromolekularen Chemie besteht[2]. Denn während bei Umsetzungen von niedermolekularen Stoffen die dadurch sich bildenden Nebenprodukte leicht abtrennbar sind, werden bei Reaktionen an Makromolekülen die durch Nebenreaktionen sich bildenden Atomgruppierungen häufig in diese

[1]) Die Pfeile geben die Wachstumsrichtung der verzweigten Ketten an.

[2]) Vgl. H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940).

untrennbar eingebaut und führen zu einer Veränderung ihrer Struktur[1]).

Mit der Annahme, daß Nebenreaktionen zu Polyestern mit verzweigten Makromolekülen führen[2]), lassen sich die gewonnenen analytischen Befunde erklären. Die nach Reaktionsschema 1 oder 2 entstandenen Super-Polyester enthalten pro Mol eine Carboxylgruppe, dagegen zwei oder mehrere alkoholische Hydroxylgruppen. Bei derartigen Kondensationsprodukten mit verzweigten Molekülen ergibt also die Titration oder die Bestimmung des Methoxylgehaltes des Methylesters den richtigen Wert für ihr Durchschnittsmolekulargewicht, während die Bestimmung der alkoholischen Hydroxylgruppen (durch Ermittlung des Acetylgehaltes) zu geringe Werte liefert. Bei solchen Polyestern mit verzweigten Ketten sind nicht alle Kettenatome an der Ausbildung der Hauptkette beteiligt; deshalb ist die Hauptkette eines solchen Moleküls kürzer als die eines Polyesters mit unverzweigten Fadenmolekülen von gleicher Kettengliederzahl. So wird es verständlich, daß das aus den Viscositätszahlen errechnete viscosimetrische Molekulargewicht erheblich kleiner ist als das mittlere Molekulargewicht, wie es durch osmotische Bestimmungen erhalten wird; denn aus den Viscositätszahlen kann man nur bei unverzweigten Polyestern die Gesamtkettengliederzahl und damit das Durchschnittsmolekulargewicht errechnen. Bei Stoffen mit verzweigten Kettenmolekülen läßt sich aus der Viscositätszahl nur die Kettengliederzahl der Hauptkette[3]) berechnen; denn nach dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle haben Moleküle der gleichen

---

[1]) Wenn durch die analytischen Untersuchungen festgestellt ist, daß die von uns hergestellten Super-Polyester pro Mol eine Carboxylgruppe aber mehrere alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, so ist damit noch nicht sicher bewiesen, daß damit alle Endgruppen der Makromoleküle erfaßt sind; denn es konnten sich ja auch aus den alkoholischen Endgruppen durch Wasserabspaltung Äthylengruppen gebildet haben, die sich, wenn sie in sehr geringer Zahl in den Makromolekülen enthalten sind, nicht nachweisen lassen.

[2]) Dabei kann auch ein Gemisch von verzweigten Kettenmolekülen mit Fadenmolekülen vorliegen.

[3]) Als Hauptkette wird hier wie bei niedermolekularen Produkten die längste Kette bezeichnet.

Kettenlänge, einerlei ob sie verzweigt oder unverzweigt sind, die gleiche Viscositätszahl. Da man bei diesen verzweigten Kettenmolekülen durch Viscositätsmessungen die Kettengliederzahl der Hauptkette erkennt und weiter aus osmotischen Bestimmungen die Gesamtzahl der kettenbildenden Atome, so läßt sich der Verzweigungsgrad dieser Moleküle errechnen. Derselbe ist das Verhältnis der die Gesamtkette bildenden Atome (durch osmotische Messungen bzw. aus Methoxylgehalt bestimmt) zu den die Hauptkette bildenden Atomen (durch Viscositätsmessungen bestimmt). Es ist gleich dem Verhältnis des osmotischen bzw. aus Methoxylgehalt bestimmten Molekulargewichtes zu dem viscosimetrischen[1]). Der Verzweigungsgrad der Super-Polyester nimmt nach Tab. 47 und 53 mit steigendem Molekulargewicht zu; mit steigender Größe der Moleküle wird also die Möglichkeit des Eintretens von Nebenreaktionen, die zu Verzweigungen führen, erhöht.

Hätte man bei diesen Super-Polyestern nicht den Nachweis für die Verzweigung ihrer Makromoleküle führen können und würde man bei diesen lediglich die Viscositätszahlen mit den mittleren Molekulargewichten (aus osmotischen Bestimmungen) in Beziehung setzen, so käme man zu dem Ergebnis, daß zwischen diesen Größen ein funktioneller Zusammenhang besteht[2]), wie er durch die graphische Darstellung (Abb. 1) wiedergegeben wird[3]). Man würde daraus den Schluß ziehen, daß sich die Viscositätszahl nicht proportional mit der Molekülänge ändert, wie es das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle fordert.

Die gleiche Feststellung, daß die Viscositätszahlen nicht proportional dem mittleren Molekulargewicht zunehmen, sondern funktionell, wurde bei allen synthetischen Polyvinylderivaten gemacht und der Zusammenhang zwischen Viscositätszahlen und dem mittleren Molekulargewicht ist dabei ein ganz ähn-

---

[1]) Letzteres hat bei den Verbindungen mit verzweigten Ketten keine Bedeutung mehr. Wir behalten aber den Ausdruck trotzdem bei, da ja bei einheitlichen Stoffen mit Fadenmolekülen ihr mittleres Molekulargewicht mit dem viscosimetrischen übereinstimmt.

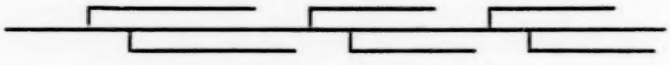
[2]) Vgl. R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] **157**, 15 (1940).

[3]) Vgl. S. 323.

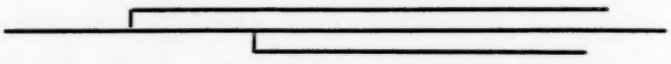
licher wie bei den Super-Polyestern[1]). Es ist deshalb in Betracht zu ziehen, ob die Makromoleküle der Polyvinylderivate nicht Fadenmoleküle, sondern verzweigte langgestreckte Kettenmoleküle sind; dabei müßte der Verzweigungsgrad derselben wie bei den Polyestern mit zunehmendem Molekulargewicht immer größer werden.

Genauere Angaben über den Bau der Verzweigungsstellen in diesen Super-Polyestern lassen sich heute, wie gesagt, noch nicht machen. Dagegen läßt sich aus den Ergebnissen der Tab. 59, 49 und 53 der Schluß ziehen, daß die Seitenketten in den verzweigten Molekülen nicht kurz sein können, entsprechend der schematischen Darstellung 1; denn der Verzweigungsgrad ist 2—3, also die Zahl der die Hauptkette bildenden Atome ist nur die Hälfte bis $^1/_3$ der Gesamtatome, die das Molekül aufbauen. Bei kurzen Seitenketten müßten diese zahlreich sein, und es müßte dann der Acetylgehalt dieser Polyester ein relativ hoher sein[2]). Da letzterer nur ungefähr das 2—3-fache des für ein Fadenmolekül berechneten beträgt (vgl. Tab. 50), so können sich nur wenige sehr lange Seitenketten ausgebildet haben. Mit anderen Worten: Die zu Verzweigungen führenden Nebenreaktionen treten nur selten auf, und man muß dann annehmen, daß an diesen Seitenketten die Kondensation weiter erfolgt, so daß sich langkettige Seitenzweige ausbilden; denn nur dann ist der bei relativ geringem Acetylgehalt gefundene hohe Verzweigungsgrad verständlich. Der Bau dieser verzweigten Moleküle entspricht also mehr der schematischen Darstellung 2 als der schematischen Darstellung 1.

Schematische Darstellung 1



Schematische Darstellung 2



Infolge der sehr mannigfaltigen Möglichkeiten der Nebenreaktionen sind in einem solchen Super-Polyester mit ver-

[1]) Vgl. Abb. 1 mit 2 S. 323 u. 324.

[2]) Derartig ist das Stärkemolekül gebaut, das zahlreiche kurze Seitenäste trägt und deshalb viele Endgruppen besitzt. Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1936).

zweigten Kettenmolekülen wohl alle Makromoleküle nicht nur in der Größe, sondern auch im Aufbau, d. h. in der Art der Verzweigung, verschieden; denn die Nebenreaktionen, die zu den Verzweigungen führen, können an den verschiedensten Stellen der Moleküle erfolgen. Die Super-Polyester der Oxyundecansäure von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht mit verzweigten Kettenmolekülen sind also nicht polymerhomolog, da sie Bauunterschiede aufweisen. Dagegen sind die Makromoleküle der bei niederer Temperatur hergestellten relativ schwach kondensierten Polyester, ebenso die Makromoleküle der Super-Polyester aus Oxydecansäure[1]) polymerhomologe Produkte; denn hier liegen Fadenmoleküle gleichen Baues vor, die sich nur durch ihren Polymerisationsgrad bzw. ihren Kondensationsgrad, unterscheiden[2]).

Bei den verzweigten Kettenmolekülen der Super-Polyester liegen die Seitenketten der Hauptkette parallel an. Deshalb krystallisieren diese Produkte mit verzweigten Ketten in ähnlicher Weise wie die Polyester mit unverzweigten Fadenmolekülen. Die Krystallisationsfähigkeit der ersteren ist allerdings nach Untersuchungen von E. Plötze nicht so groß wie die der letzteren. Dabei bildet sich ein Makromolekülgitter aus. Die langgestreckten Kettenmoleküle verschiedener Bauart und verschiedener Länge können sich gittermäßig anordnen. Die Störungen in diesem Gitter sind allerdings größer als in einem Makromolekülgitter aus polymerhomologen Fadenmolekülen, die nur Längenunterschiede aufweisen[3]).

VI. Schlußwort

In der vorstehenden Arbeit ist nachgewiesen, daß bei allen den Polyestern, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, das Viscositätsgesetz gilt. Carothers und van Natta war es dabei gelungen, aus der Oxyundecansäure Polyester mit annähernd

[1]) Vgl. Tab. 2, S. 290.

[2]) Der genaue Beweis für den Bau der von Kraemer und van Natta untersuchten Produkte steht allerdings noch aus. Vgl. S. 313.

[3]) Über das Makromolekülgitter vgl. H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **70**, 193 (1929).

1600 Kettenatomen herzustellen, bei denen das viscosimetrische Molekulargewicht identisch mit dem nach physikalischer und chemischer Methode bestimmten ist. Leider wurde von den Autoren nicht das Molekulargewicht nach der osmotischen Methode bestimmt, auch fehlt die wichtige Bestimmung des chemischen Molekulargewichtes durch Ermittlung der anderen Endgruppe, der alkoholischen Hydroxylgruppe. Die vorstehende Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, diese Lücke durch Untersuchungen der Polyester aus Oxyundecansäure auszufüllen. Dabei haben wir bisher nur Super-Polyester dieser Säure mit verzweigten Molekülen erhalten können.

Berechnet man bei der Polyoxydecansäure und der Polyoxyundecansäure mit den nach einer physikalischen Methode ermittelten Kettengliederzahlen die $K_{\text{äqu}}$-Konstante, so ist diese bei dem letzteren Produkt ungefähr $^1/_2$—$^1/_3$-mal so groß wie die bei niedermolekularen Produkten experimentell ermittelte, bei den Polyoxydecansäuren stimmt dagegen die so berechnete $K_{\text{äqu}}$-Konstante mit der bei niedermolekularen Stoffen experimentell erhaltenen überein. Diese Unstimmigkeit findet bei dem Super-Polyester aus der Polyoxyundecansäure eine Klärung, da verzweigte Kettenmoleküle vorliegen. Die gleiche Unstimmigkeit zwischen den $K_{\text{äqu}}$-Konstanten findet man aber auch bei verschiedenen Polyvinylverbindungen von gleicher Kettenlänge (vgl. Tab. 54).

Wie schon oben ausgeführt, ist es möglich, daß auch hier Verzweigungen dafür verantwortlich zu machen sind.

Worauf es zurückzuführen ist, daß die von uns erhaltenen Super-Polyester aus Oxyundecansäure verzweigte Kettenmoleküle enthalten, während Carothers und van Natta aus Oxydecansäure Polyester mit Fadenmolekülen darstellen konnten, läßt sich noch nicht entscheiden. Möglicherweise waren unsere Versuchsbedingungen nicht völlig die gleichen wie die der genannten Autoren. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß die Oxyundecansäure mit einer ungeraden Kettengliederzahl leichter zu Nebenreaktionen neigt als die Oxydecansäure.

Wir haben die Absicht, durch Polykondensation von Oxysäuren unverzweigte Fadenmoleküle mit einer möglichst hohen Kettengliederzahl herzustellen; dabei soll das Molekulargewicht derselben nach der osmotischen und chemischen Methode be-

Tabelle 54

Vergleich der für unverzweigten Bau der Makromoleküle berechneten $K_{äqu}$-Konstanten mit der experimentell gefundenen bei einer Substanz mit unverzweigten (Polyoxydecansäure) und solchen mit verzweigten Molekülen

Substanz	DM nach physik. Methode	Zahl der Kettenatome	Lösungsmittel	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_{äqu} \cdot 10^4$ gef.	$K_{äqu} \cdot 10^4$ gef. bei Niedermolekul. bei 20°
Polyoxydecansäure	27 000 [1]	1750	Tetrachloräthan	0,182 [2]	1,04	0,98 [3]
Polyoxyundecansäuremethylester	23 600 [4]	1540	desgl.	0,091	0,59	1,01
			Benzol	0,071	0,46	0,93
Polyvinylchlorid	45 000 [5]	1500	Dioxan	0,050	0,33	0,86 [7]
Polyvinylacetat	75 000 [6]	1740	Aceton	0,045	0,26	1,0 [8]
Polyacrylsäuremethylester	74 500 [6]	1740	„	0,039	0,22	1,0
Polymethacrylsäuremethylester	77 000 [6]	1540	„	0,069	0,45	1,0

stimmt werden, und zwar durch Ermittlung der beiden charakteristischen Endgruppen; bei so charakterisierten Polyestern soll geprüft werden, ob das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gilt; denn es ist wichtig, diese Grundlage für die weitere Erforschung der Gestalt der Makromoleküle von Kautschuk und allen Kunststoffen aus Polyvinylderivaten zu sichern. Wenn die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Stoffe mit Fadenmolekülen durch weiteres experimentelles Material festgestellt ist, dann ist die früher zur Diskussion gestellte Annahme nicht mehr haltbar [9],

[1] Mit der Ultrazentrifuge bestimmt von E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4319 (1933) (vgl. auch S. 288ff).

[2] Nach E. O. Kraemer u. F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932).

[3] Vgl. Tab. 5 bei 25°. [4] Vgl. Tab. 47.

[5] Vgl. Abb. 2.

[6] Vgl. H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155** 261 (1940).

[7] Berechnet aus dem y-Wert bei H. Staudinger u. F. Staiger, Bericht dtsch. chem. Ges. **68**, 713 (1935).

[8] Unveröffentlichte Versuche von H. Jörder.

[9] H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940).

wonach zwei Gruppen von Fadenmolekülen existieren, von denen die eine (Cellulosederivate und Mannane) dem Viscositätsgesetz gehorcht, während bei einer zweiten Gruppe infolge starker Verkrümmungen der Fadenmoleküle in Lösung andere Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und Polymerisationsgraden bestehen. So müssen vielmehr die linearkolloiden hochpolymeren Stoffe, für die das Viscositätsgesetz nicht gilt, aus langgestreckten aber verzweigten oder sonst komplizierter gebauten Makromolekülen bestehen, wie dies schon bei den Polystyrolen[1]) und beim Buna[2]) nachgewiesen wurde. Dann haben diese Polymerisationsprodukte einen viel komplizierteren Bau als anfangs angenommen wurde. Ist dies der Fall, so unterscheiden sich voraussichtlich die bei verschiedenen Bedingungen (also bei verschiedener Temperatur unter Verwendung verschiedener Katalysatoren oder unter Zusatz von Lösungsmitteln usw.) gewonnenen Polymerisationsprodukte nicht, wie früher angenommen nur in der Größe ihres Durchschnittspolymerisationsgrades, sondern auch in der Art ihrer Verzweigungen; denn es ist zu erwarten, daß die Nebenreaktionen, die zu Verzweigungen führen, durch die Art der Polymerisationsbedingungen beeinflußt werden. In diesem Fall steht die Technik vor einer schwierigen Aufgabe, wenn sie Polymerisate von gleicher Beschaffenheit für einen bestimmten Verwendungszweck herstellen soll; denn geringfügige Veränderungen beim Polymerisationsprozeß, Verunreinigungen des Ausgangsmaterials oder der Katalysatoren, können die Nebenreaktionen derart beeinflussen, daß Makromoleküle verschiedener Verzweigungsart entstehen. Dann wird es schwer sein, Polymerisate mit genau gleichen physikalischen Eigenschaften herzustellen. Die physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe wie z. B. die des Bunas hängen wie die jeder organischen Substanz von der Konstitution ihrer Moleküle ab. Eine Änderung im Bau der Makromoleküle hat so auch eine Änderung der physikalischen Eigenschaften zur Folge. Ein tieferes Verständnis für die physikalischen Eigen-

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

[2]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] 157, 158 (1941); vgl. daselbst weitere Literatur.

schaften dieser Stoffe wird man erst dann gewinnen, wenn der Bau dieser Makromoleküle weiter aufgeklärt ist. Dann werden sich Fragen lösen lassen wie die nach den Unterschieden von Elastizität, Plastizität und Verformbarkeit der verschiedenen Kunststoffe oder des Bunas. Die Erforschung von Bau und Gestalt der Makromoleküle ist also eine wichtige Aufgabe [1]). Unter diesem Gesichtspunkt sind Untersuchungen, wie die in dieser Arbeit behandelten für den weiteren Ausbau der makromolekularen Chemie von Bedeutung.

[1]) Dabei muß natürlich weiter berücksichtigt werden, daß alle diese Stoffe polymolekular sind, da dieser Faktor ebenfalls die physikalischen Eigenschaften beeinflußt.

Mitteilung aus dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin

Beitrag zur Frage des oxydativen Abbaues von Cellulose

Von **O. Eisenhut**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Dezember 1940)

Bei den Untersuchungen der Veränderung der Cellulose durch den Abbau über oxydative Spaltung der langen Kettenmoleküle wird immer wieder von den Sachbearbeitern festgestellt, daß der Abbau des ursprünglichen Moleküls zunächst sehr rasch vor sich geht, sich mit zunehmendem Abbau verlangsamt und dann unter dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad (DP) 200 außerordentlich langsam wird. Entsprechend wird beobachtet, daß die Viscosität einer Lösung aus Zellstoff mit zunehmender Abbauzeit desselben anfänglich sehr schnell abnimmt und schließlich kaum mehr feststellbar wird.

Im folgenden soll diese Frage nochmals ausführlich behandelt und geprüft werden, wie weit die angeführte Vorstellung richtig ist. Dazu wurden zur Feststellung des Ablaufs des Celluloseabbaues durch oxydative Spaltung bereits vor Jahren u. a. folgende Versuchsreihen angestellt:

Eine abgewogene Menge frisch hergestellter Alkalicellulose wurde in einem geschlossenen Gefäß mit einem Stickstoff–Sauerstoffgemisch[1]) von verschiedenstem Sauerstoffgehalt aufbewahrt und der Sauerstoffverbrauch manometrisch beobachtet. Die ganze Versuchsanordnung war in einem Thermostaten eingebaut. Die Beobachtungen wurden bei 19° durchgeführt. Kleine Temperaturdifferenzen erwiesen sich nicht als störend, da der jeweilige wahre Unterdruck leicht durch Umrechnung nach den

[1]) Das Fehlen von Kohlensäure wurde bei den Versuchen stets festgestellt.

bekannten Gasgesetzen festgestellt werden konnte. Abb. 1 gibt das Ergebnis wieder.

Man sieht, daß durch den Sauerstoffverbrauch bei der oxydativen Spaltung der Unterdruck über der Alkalicellulose stetig zunimmt und dann nach restlosem Verbrauch konstant wird. Durch den Kurvenverlauf können zwei Ergebnisse festgestellt werden. Erstens der Sauerstoffverbrauch ist abhängig von dem Sauerstoffpartialdruck, zweitens der Abbau ist ein rein oxydativer, was dadurch bewiesen ist, daß die Spaltreaktion aufhört (keine weitere Druckabnahme), sobald der Sauerstoff verbraucht ist.

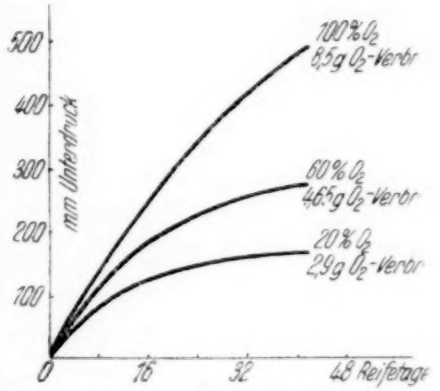


Abb. 1. Sauerstoffverbrauch in geschlossenem Gefäß über Alkalicellulose (1500 g). Temp. 19° C

Spült man z. B. bei Durchführung des Versuchs in Luft nach Verbrauch des Sauerstoffs das Gefäß und die darin enthaltene Alkalicellulose mit frischer Luft gut durch, schließt das Gefäß erneut ab, so zeigt sich, daß wiederum derselbe Druckabnahmeverlauf zu beobachten ist. Dasselbe gilt für eine vielfache Wiederholung dieses Versuches. Abb. 2 gibt dieses Ergebnis wieder[1]).

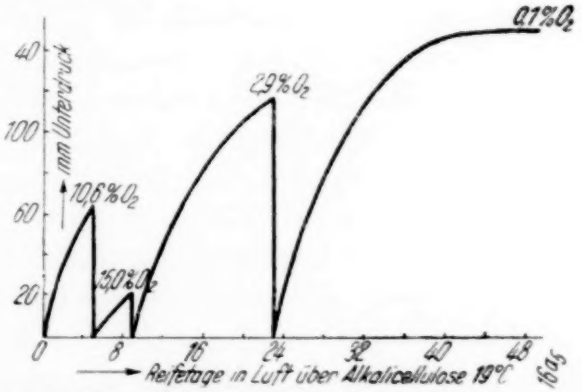


Abb. 2. Unterdruck und Restsauerstoff über Alkalicellulose in Luft

[1]) Bei diesem Versuch war das Verhältnis von Gasvolumen zur Gewichtsmenge Alkalicellulose ein kleineres als bei der Kurve für 20% O_2 in Abb. 1; infolgedessen ist der horizontale Teil der Kurve bereits in 21 Tagen für Luft erreicht.

Die Beobachtung wurde über einige Zeit fortgesetzt, das ist über Abbauzeiten hinweg, die weit über denen des normalen Celluloseabbaues für die Kunstseide- und Zellwolleherstellung hinausgehen. Der Kurvenverlauf war von Anfang bis zum Ende der Beobachtungsreihe gleich.

Durch einfache Umrechnung läßt sich aus dem Verlauf der Kurve der Sauerstoffverbrauch ermitteln, wenn der Partialdruck desselben während der ganzen Beobachtungszeit unverändert geblieben wäre. Man findet, „daß der Sauerstoffverbrauch in der Zeiteinheit zur oxydativen Spaltung einer bestimmten Menge Alkalicellulose über eine

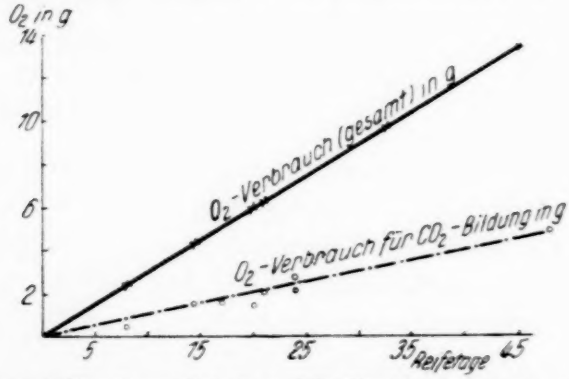


Abb. 3. Sauerstoffverbrauch[1]) bei Alkalireife (1500 g). Temp. 19° C

längere Beobachtungszeit als konstant betrachtet werden kann“ (Abb. 3, ausgezogene Kurve).

Bei der Untersuchung der verschieden lang oxydativ abgebauten Alkalicellulose wurde ferner festgestellt, daß eine gesetzmäßige Zunahme des Carbonatgehaltes eintritt. Derselbe nimmt in der gleichen Weise wie der Sauerstoffverbrauch zu (Abb. 3, gestrichelte Kurve).

Der Befund sagt folgendes:

1. Bei der oxydativen Spaltung der Alkalicellulose tritt nicht nur eine Sprengung der Sauerstoffbrücken ein, sondern auch eine Kohlendioxydabspaltung (beobachtet durch zunehmende Na_2CO_3-Bildung). Die Carbonatbildung verläuft wie der Gesamtsauerstoffverbrauch, der bei dem oxydativen Abbau der Alkalicellulose festgestellt wurde, mit der Zeit linear.

[1]) Um Irrtümer zu vermeiden, muß bemerkt werden, daß der Sauerstoffverbrauch bei der angegebenen Zahl von Reifetagen ein rein rechnerischer Wert ist.

2. Die Vorgänge bei dem oxydativen Abbau der Cellulosemoleküle über die Alkalicellulosereife sind bei weitem noch nicht geklärt. Der geringe Sauerstoffverbrauch läßt aber überschläglich errechnen, daß beim Abbau von handelsüblichem Zellstoff oder Linters z. B. auf Molekülgröße der normalen Zellwolle nur wenige Glucosebindungen gesprengt werden (etwa um 10). Diese Feststellung steht absolut im Einklang mit Versuchsergebnissen, die zu dieser Frage im Laboratorium von Prof. H. Staudinger auf ganz anderem Wege erzielt wurden.

3. Unbeschadet der Frage über die Einzelheiten der Vorgänge bei der Spaltreaktion steht fest, daß der Reaktionsablauf linear erfolgt. Dies ist nur möglich, wenn die oxydative Spaltung unabhängig von der Cellulosemolekülgröße ist und allein von der Anzahl der vorhandenen Glucosebindungen abhängt (bezogen auf gleiche Gewichtsmengen). Daß heißt aber, daß, entgegen der allgemeinen Anschauung, die Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von der Abbauzeit der Cellulose, konstant ist, also auch bei stark abgebauter Cellulose die Sprengung der Glucosebindungen gerade so rasch abläuft wie in einer ursprünglich unabgebauten Cellulose[1]).

Wie kommt es nun aber, daß diesem Ergebnis scheinbar die eingangs erwähnte Beobachtung der Viscositätsänderung einer Cellulose im Verlauf des Abbaues entgegensteht? Dazu wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung versucht ein Bild zu geben[2]). Im folgenden soll diese Frage noch einmal ausführlich behandelt werden.

Zur Feststellung des Verhältnisses ist es notwendig, sich nochmals in ähnlicher Form wie es in der erwähnten Arbeit ausgeführt wurde, mit dem Spaltvorgang bei dem oxydativen Abbau zu befassen und sich an die eingangs schon beschriebene Geschwindigkeit der Spaltung der Glucosebindungen zu erinnern. Es wurde diesbezüglich durch Beobachtungen festgestellt, daß die Zahl der in der Zeiteinheit gesprengten Glucosebindungen konstant ist. Dies gilt für Cellulose mit ursprüng-

[1]) Diese Gesetzmäßigkeit gilt vorerst für das unter 2. angeführte Intervall beim Abbau von Zellstoff oder Linters über Alkalicellulose. Wieweit Änderungen davon bei noch stärkerem oder andersartigem Abbau eintreten, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

[2]) Melliand Textilber. **20** (9), 625 (1939).

lich etwa 2000 Bindungen und sicher für die ersten 10 Bindungssprengungen, also damit für den Bereich, innerhalb dessen sämtliche Abbauvorgänge für die Celluloseverarbeitung, insbesondere für die Kunstseide- und Zellwolleherstellung liegen.

Bezeichnet man:

N = Zahl der Moleküle
Z = Zahl der Bindungen/Molekül
L = Länge des Moleküles = kZ (k = Konstante)

und berücksichtigt für die folgenden Überlegungen, daß N und Z groß, die Zahl (n) der Bindungssprengungen konstant über die Zeit t (konstanter O_2-Verbrauch) und in der Zeiteinheit klein im Verhältnis zu der Gesamtzahl ($N \times Z$) der vorhandenen Bindungen ist, so ist in erster Annäherung

(1) $$N_0 . Z_0 = N_t . Z_t$$ [1])

und

(2) $$N_0 . L_0 = N_t . L_t .$$

Daraus folgt

$$L_t = \frac{N_0 . L_0}{N_t} .$$

Bedeutet n die Zahl der Glucosesprengungen in der Zeiteinheit, so kann man setzen

(3) $$N_t = N_0 + n\,t .$$

Aus Gleichung (2) und (3) folgt

$$L_t = \frac{L_0 N_0}{N_0 + n . t} ,$$

(4) $$L_t = \frac{L_0}{1 + \frac{n}{N} t} .$$

Das heißt, die Längenänderung des Cellulosemoleküls durch oxydativen Abbau über Alkalicellulose[2]) erfolgt im Kurvenverlauf einer Hyperbel der allgemeinen Gleichung $y = \frac{a}{x}$ mit asympthotischer Annäherung an die Zeitabszisse t.

Dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt auch für die Änderung der Viscosität bzw. des Polymerisationsgrades

[1]) Vgl. folgende Zahlenbeispiele.

[2]) Ein ähnlicher Verlauf des Abbaues wird auch für eine Reihe anderer Abbauarten beobachtet.

nach **Staudinger**, da beide sich von der Länge (L_t) des Cellulosemoleküles nur durch einen konstanten Multiplikator unterscheiden.

Die Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit nach einer gewissen Abbauzeit keine Viscositäts- und Polymerisationsgradänderungen mehr feststellen zu können, beruht also nicht auf einem Aufhören des oxydativen Spaltprozesses, sondern ist rein funktionell bedingt infolge des hyperbolischen Ablaufs der Änderungen beider Größen. Die Spaltung infolge Fortganges der Oxydation geht ungestört weiter. Wird bei Cellulose von niederem Polymerisationsgrad bei irgendeinem oxydativen Vorgang keine oder auch nur unwesentliche Änderung der Viscosität bzw. des Polymerisationsgrades beobachtet, so ist es falsch, zu schließen, daß die Cellulose (z. B. Zellwolle) keine Veränderung erlitten hat.

Wie die Verhältnisse für Gleichung (1) rechnerisch sich verhalten, soll durch ein einfaches Zahlenbeispiel erläutert werden.

Wird dabei gesetzt

$$\left.\begin{aligned} N_0 &= 1000 \\ Z_0 &= 1000 \end{aligned}\right\} N_0 \times Z_0 \text{ (groß)},$$

$n = 1000$, $s =$ Zahl der Cellulose-Molekülspaltungen (klein),

so ist, wie die einfache Überlegung zeigt

$$N_t = 2^s N_0, \quad Z_t = \frac{1}{2^s} Z_0, \quad t = 2^s - 1 .$$

Es ergeben sich für das Produkt $N_t Z_t$ in der Zeit $0-t$ (Gleichung 1), ferner für die Zahl der zur Zeit t vorhandenen Bindungen (entsprechend auch für $N_t L_t$ Gleichung 2) folgende Werte (vgl. folgende Tab. 1).

Man sieht aus den Werten der letzten Spalte, daß dieselben praktisch konstant sind, so daß für die angestellten Überlegungen $N_0 Z_0 = N_t Z_t$ (Gleichung 1 und entsprechend der Gleichung 2) $N_0 L_0 = N_t L_t$ gesetzt werden kann.

Die folgende Kurve, Abb. 4[1]) gibt den experimentellen Befund der Beobachtung der Polymerisationsgradabnahme eines Zellstoffs mit dem Ausgangspolymerisationsgrad von 900 wieder.

---

[1]) Einen ähnlichen Reaktionsablauf findet bei der Behandlung von Cellulose mit Säure: A. Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 553 (1936).

Tabelle 1

Anzahl der Spaltungen	$t =$	Anzahl der zur Zeit t vorhandenen Bindungen $N_t \times Z_t - n\,t$[1]) =	
$s = 0 \times$	0	$1000 \times 1000 - 0 = 1000000$	praktisch gleich groß
$1 \times$	1	$2000 \times 500 - 1000$[2]) $= 999000$	
$2 \times$	3	$4000 \times 250 - 3000 = 997000$	
$3 \times$	7	$8000 \times 125 - 7000 = 993000$	
$4 \times$	15	$16000 \times 62{,}5 - 15000 = 985000$	
$5 \times$	31	$32000 \times 31{,}75 - 31000 = 969000$	

Bezüglich des Vergleichs der experimentellen Kurvenwerte mit den rein rechnerischen Werten der Gleichung (4) muß noch folgendes bemerkt werden:

Bestimmt man zu der experimentell gefundenen Kurve die Zeitasymptote, so zeigt sich, daß diese nicht mit der

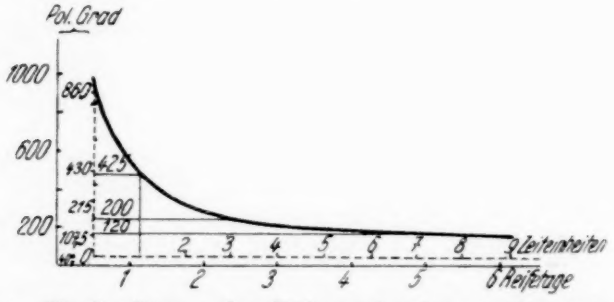


Abb. 4. Beobachtung der Polymerisationsgraderniedrigung durch oxydativen Abbau über Alkalicellulose

Abszisse der Meßkoordinate identisch ist, sondern für alle Punkte 40—50 Einheiten höher liegt, d. h. bei Verwendung der Zeitasymptote der experimentell festgelegten Kurven als Ordinate müssen von den beobachteten Polymerisationsgradwerten 40—50 Einheiten abgezogen werden. Die Ursache dieser konstanten Differenz ist bis jetzt noch unbekannt, wenngleich man auch jetzt schon verschiedene mehr oder weniger begründete Ansichten darüber anführen könnte.

In der Meßkurve der Abb. 4 stellt die ausgezogene Abszisse die Koordinate des experimentellen Befundes dar. Die errechnete Asymptote zu der Kurve ergibt sich als die ge-

[1]) Abzug der in der Zeit t gesprengten Bindungen $= n \times t$.

[2]) Abzug von $n = 1000$ = Zahl der in der Zeiteinheit gesprengten Moleküle.

strichelte Gerade, die in dem vorliegenden Fall in der Entfernung von 40 Einheiten, von der Abszisse aus gerechnet, über der Nullage liegt. Für den Vergleich der Meßwerte mit den Rechenwerten, die sich aus Gleichung (4) ergeben, muß man die berechnete Asymptote als Abszisse einsetzen, d. h. also von den gefundenen Polymerisationsgradwerten sind jeweils 40 Punkte abzuziehen, der Ausgangspolymerisationsgrad ist also $900-40=860$. Nimmt man dann für die Zeitasymptote als Abszisse als Zeiteinheit diejenige, innerhalb der der Polymerisationsgrad von 860 auf die Hälfte, also auf 430 herabfällt, so ergeben sich vergleichsweise experimentell bzw. rechnerisch folgende Werte:

Tabelle 2

Zeiteinheit	$P_t = k \cdot L_t$	
	errechnet	beobachtet
0	860	860
1	430	425
3	215	190
7	107,5	120
15	53,75	60

Die Übereinstimmung ist absolut befriedigend, so daß damit bewiesen ist, daß die durch Gleichung (4) aufgestellte Gesetzmäßigkeit den zeitlichen Ablauf der Spaltreaktion der Cellulose darstellt.

Hiernach muß es möglich sein, rechnerisch die Abbaugröße zu ermitteln, wenn für Vergleichsmaterial aus demselben Faserstoff von anderem Durchschnitts-Polymerisationsgrad der Abbaugrad bekannt ist. Auf Grund der Betrachtungsweisen die zu der Gleichung (1) führen, ist im folgenden im Gegensatz zu den rein formal mathematischen Ansätzen der Arbeit von Ekenstam, a. a. O., eine unmittelbare Lösung dieser Aufgabe auf einfache Weise gegeben. Als praktisches Beispiel sei folgender Fall gewählt:

Zwei Gewebe aus einer bestimmten Fasersorte von verschiedenem Abbaugrad von bekanntem Durchschnitts-Polymerisationsgrad werden jeweils für sich in Flotten gleicher Zusammensetzung unter denselben Bedingungen behandelt. Die Fragestellung lautet dann: Welches ist der Durchschnitts-

Polymerisationsgrad des einen Gewebes nach der Behandlung (oxydative Schädigung), wenn der des anderen gemessen und bekannt ist. Zur Berechnung des gewünschten Wertes wird gesetzt:

P_0 = DP der Cellulosefaser vor der oxydativen Schädigung,
P_k = „ „ „ nach „ „ „ „
P_x = „ „ Cellulose vor „ „ „ „, wobei $P_x < P_0$ ist und ein bereits aus P_0 abgebautes Produkt bedeutet.
P_{tx} = „ der Cellulose nach der oxydativen Schädigung.
P_{tx} ist gesucht.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß

$$P_k = \frac{P_0}{2^k} \text{ oder allgemein } P_x = \frac{P_0}{2^x}$$

ist, wo k der Schädigungsfaktor bedeutet.

Als einfaches Beispiel:

$$k = 1, \quad P_k = \frac{P_0}{2^1} = \frac{P_0}{2},$$

d. h. Schädigungsfaktor 1 bedeutet Halbierung des Polymerisationsgrades.

Weiterhin zeigt eine einfache Überlegung, daß, wenn die Änderung des Polymerisationsgrades von P_0 nach P_k durch die Gleichung $P_k = \frac{P_0}{2^k}$ gegeben ist, die Änderung von P_x infolge der gleichen oxydativen Schädigung durch die Gleichung

(5a)
$$P_{tx} = \frac{P_0}{2^x + 2^k - 1}$$

oder

(5b)
$$P_{tx} = \frac{P_0}{\frac{P_0}{P_x} + \frac{P_0}{P_k} - 1}$$

ausgedrückt wird.

Gleichung (5a) sagt aus: Der Schädigungsfaktor k tritt als konstanter Summand $2^k - 1$ im Nenner zu dem nach der Gleichung $P_x = \frac{P_0}{2^x}$, den augenblicklichen Abbauzustand der Faser bestimmenden Wert 2^x. Dies bedeutet, daß die Schädigung bei allen Abbaustufen dieselbe ist.

Als Beispiel:

P_0 = 2000 = DP der Cellulosefaser vor der oxydativen Schädigung,
P_k = 1000 = „ „ „ nach „ „ „ „
P_x = 250 = „ „ „ vor „ „ „ „
P_{tx} = ? = „ „ „ nach „ „ „ „
P_{tx} ist gesucht.

Für das Zahlenbeispiel ist

$$P_{tz} = \frac{2000}{\frac{2000}{250} + \frac{2000}{1000} - 1} .$$

Es errechnet sich:

$$P_{tz} = 222{,}2.$$

Während also das erste Material mit dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad 2000 um $2000 - 1000 = 1000$ Einheiten im Polymerisationsgrad abnimmt, beträgt die entsprechende Abnahme der zweiten Probe mit dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad 250 bei der gleichen oxydativen Einwirkung (Schädigung) nur $250 - 222{,}2 = 27{,}8$ Einheiten.

Umgekehrt kann man natürlich auch, falls die Schädigung bei irgendeinem oxydativen Vorgang bekannt ist, die entsprechende des unabgebauten, also unbeschädigten Ausgangsmaterials errechnen. Dazu ergibt sich aus Gleichung (5b):

$$P_k = \frac{P_0}{\frac{P_0}{P_{tz}} - \frac{P_0}{P_z} + 1} . \tag{6}$$

Die Gleichungen (5a), (5b) und (6) gelten unter der Voraussetzung, daß keine absolute Veränderung der inneren Widerstandskraft beim Abbau der Cellulose eintritt und kein prinzipieller Unterschied im Verhalten von zwei Faserstoffen, z. B. Baumwolle und Zellwolle vorliegt. Vergleichende Messungen an Baumwolle und Zellwolle und Zellwollen untereinander deuten nach dem bisher vorliegenden Untersuchungsmaterial darauf hin, daß Unterschiede in der Widerstandskraft vorhanden sind. Alle bisherigen Ableitungen setzten entweder gleiche Moleküllängen oder eine gesetzmäßige Moleküllängenverteilung voraus. Inwieweit Abweichungen davon als Ursache dieser Unterschiede angesehen werden müssen, bleibt eingehenden Untersuchungen vorbehalten. Ausführliche Mitteilungen darüber erfolgen nach Abschluß der systematischen Meßreihen in einer späteren Veröffentlichung.

Die Unterschiede der Widerstandskraft geben damit eine Handhabe, zwei Fasersorten in ihrem Verhalten bezüglich schädigender Einwirkungen vergleichend zu untersuchen und Güteunterschiede derselben in der chemischen Festigkeit gegen

äußere Einflüsse, wie diese im Gebrauch von Cellulosegeweben beim Waschen und Bleichen und anderen chemischen Behandlungsarten vorkommen, festzustellen.

Nachtrag

Eine einfache Lösung der Gleichung (4a) bzw. (4b) gibt Herr Dr. W. Zimmermann, Lanusa-Betrieb Oppau, unter der eingangs bewiesenen Voraussetzung der zeitlich konstanten Sauerstoffaufnahme beim Abbau von Alkalicellulose und den daraus sich ergebenden Folgerungen, daß in gleichen Zeiten gleich viel Moleküle gebildet werden. Dies kann aus dem Ergebnis S. 341, Punkt 3 und der Besprechung zu Tab. 1, S. 343 gefolgert werden. Es ist, da die Zahl der Moleküle N immer dem DP umgekehrt proportional ist,

$$N = \frac{K}{P}$$

und die in der Zeit x bzw. t_x neu gebildeten Moleküle

$$\frac{K}{P_x} - \frac{K}{P_0} \text{ bzw. } \frac{K}{P_{tx}} - \frac{K}{P_x}.$$

Da die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Moleküle nach Vorherigem gleich sein muß, kann gesetzt werden

$$\frac{K}{P_x} - \frac{K}{P_0} = \frac{K}{P_{tx}} - \frac{K}{P_x}$$

und daraus

$$\frac{1}{P_{tx}} = \frac{1}{P_k} - \frac{1}{P_0} + \frac{1}{P_x}. \tag{5c}$$

Durch eine einfache Umrechnung läßt sich diese Formel in die Gleichung (5a) bzw. (5b) überleiten.

Dr. Otto Eisenhut, Berlin.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie

herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm

F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau

H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn

B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin

R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.

E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag

E. WEITZ-Gießen

BAND 158

MIT EINEM BILDNIS UND 25 ABBILDUNGEN IM TEXT

1 9 4 1

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 158

(Neue Folge)

Heft 1—8

(22. März 1941)

Seite

Hermann Staudinger zum 60. Geburtstag. Mit Bildnis 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Robert Schwarz und Dietrich Pflugmacher: Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, II 2

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Hans Bock, Josef Simmerl und Max Josten: Über Nitrierung und Denitrierung von Pektinstoffen . . 8

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.

Walter Hückel und Elmar Wilip: Über die Umsetzung von Aminen mit salpetriger Säure . . . 21

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

O. H. Weber: Über makromolekulare Verbindungen. 263. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Zugleich 66. Mitteilung über Cellulose. Eine neue Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, Cellulosederivaten und anderen Polyosen. Mit 1 Abbildung 33

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

Georg Wittig, Adalbert Oppermann und Kurt Faber: Behinderte Drehbarkeit bei orthosubstituierten Styrolderivaten. Mit 1 Abbildung . . . 61

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Karls-Universität in Prag.

Ernst Waldschmidt-Leitz, Johann Ratzer und Fritz Turba: Chromatographische Zerlegung der Abbaustufen von Clupein 72

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.

F. G. Fischer, H. Lehmann-Echternacht und I. Böttger: Über den Abbau der Thymo-nucleinsäure durch Pankreasferment. (Nucleinsäuren, I) 79

Mitteilung aus der anorganischen Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums und dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

G. Rienäcker und R. Burmann: Die Hydrierungsaktivität von Nickel–Kupfer-Mischkatalysatoren. [Katalytische Untersuchungen an Legierungen, VII.] Mit 5 Abbildungen 95

Mitteilung aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Vierjahresplan-Institut an der Technischen Hochschule in Berlin.

Wilhelm Röhrs und Shon Lang: Zur Kondensation von Malonamid mit Formaldehyd 109

Aus der Thermochem. Forschungsstelle, Mediz. Univ.-Klinik, Freiburg/Br.

W. A. Roth: Die Bildungswärmen einiger mineralischer Carbonate 117

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.

L. Ruzicka und W. Brugger: Veilchenriechstoffe. 10. Mitteilung: Über die vermeintliche Ironsynthese von Merling und Welde 125

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

G. V. Schulz und F. Blaschke: Eine Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl für sehr kleine Konzentrationen [Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, IX.] Mit 1 Abbildung . . . 130

G. V. Schulz und A. Dinglinger: Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe von Polymethacrylsäuremethylestern nach verschiedenen Methoden (osmotisch, viscosimetrisch und durch Fällungstitration). Mit 6 Abbildungen 136

E. Husemann: Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration. Mit 3 Abbildungen 163

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

W. Erber und A. Schühly: Löslichkeit von Silberchlorid in Salzsäure. (Beitrag zur Kenntnis der Komplexsalze.) Mit 3 Abbildungen 176

W. Kern und K. Feuerstein: Über die chemische Reaktion, die der Inhibierung der Polymerisation von Styrol durch Chinon zugrunde liegt 186

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium (anorgan. Abteilung) der Universität Freiburg/Br.

Werner Fischer: Über die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente. Thermische Eigenschaften und Konstitution, 14. Mit 2 Abbildungen 200

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen.

Ernst Weitz und Fritz Schmidt: Über den Ammoniumcharakter des Pyrrols und seiner Abkömmlinge 211

Heft 9—12

(15. Mai 1941)

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

H. Staudinger und R. Mohr: Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten Cellulosen von den nativen Fasercellulosen. 268. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen 233

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Franz Hanus: Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehydharzen. (3. Mitt.) 245

Franz Hanus: Die Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd 254

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

C. Weygandt, R. Gabler und N. Bircan: Über krystallin-flüssige Substanzen mit neuartigen Flügelgruppen vom Typus $RO(CH_2)_nO—$ 266

Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

Kurt Hultzsch: Studien auf dem Gebiete der Phenolformaldehydharze. I. Mitteilung: Die Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen . . 275

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.

Walter Hückel und Joachim Datow: Polymorphie des 1, 3, 5-Tricyclohexylbenzols. Dihydroterphenyl 295

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart.

Erwin Ott: Bemerkung zu der Arbeit von Bruno Schiedt: Umsetzungen von Formamid mit Carbonylverbindungen 302

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

H. Staudinger und Kl. Fischer: Über die Konstitution der Evonymus-Guttapercha. 270. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Mit 3 Abb. 303

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer und Thusnelda Hesse: Anile cyclischer Diketone 315

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über die katalytische Reduktion des o-Vanillins und des iso-Vanillins 321

Autorenregister 325

Sachregister 328

Formelregister 337

Seite

295

302

303

315

321
325
328
337